

0 / 518713

PCT/JP03/08050

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22 DEC 2004
06.08.03

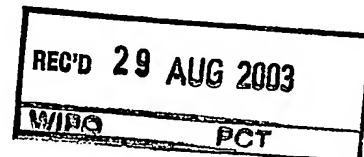
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-185712
[ST. 10/C]: [JP2002-185712]

出 願 人
Applicant(s): 関西ティール・エル・オー株式会社
住友化学工業株式会社

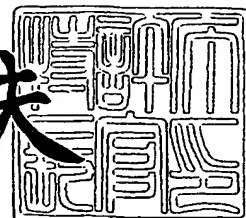


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3060530

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154307

【提出日】 平成14年 6月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/10
C09K 11/06
C08G 61/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田泉殿町 4 4 番地 1 4

【氏名】 玉尾 皓平

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄京大職員宿舍 7 4 4

【氏名】 山口 茂弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 北野 真

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 小林 諭

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 関根 千津

【特許出願人】

【識別番号】 899000046

【氏名又は名称】 関西ティール・エル・オー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

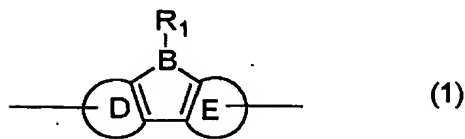
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

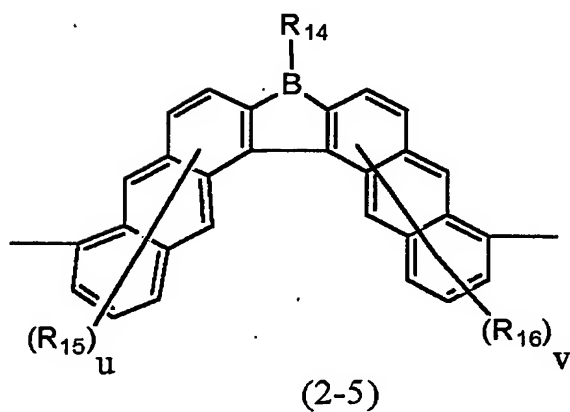
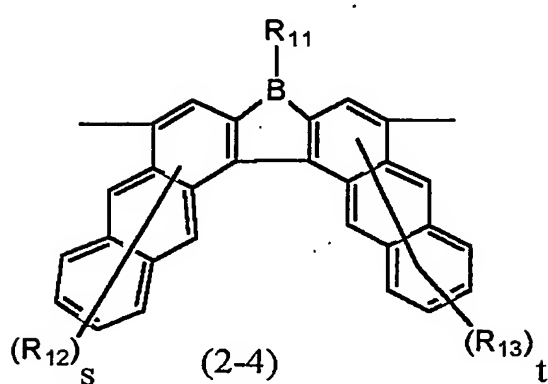
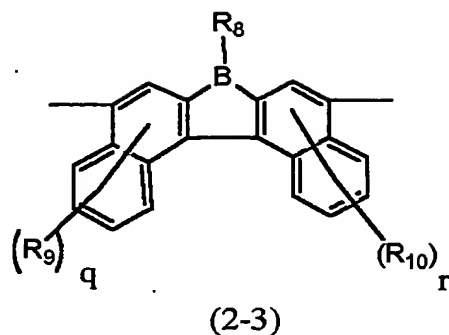
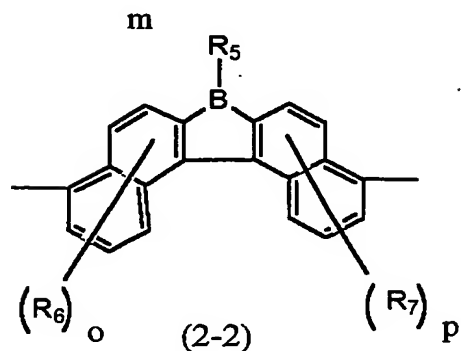
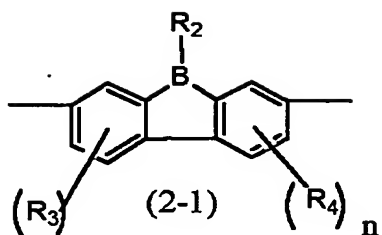
下記式 (1) で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物。



〔式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。D環およびE環はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、およびシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよい芳香環を示す。〕

【請求項 2】

上記式 (1) で示される繰り返し単位が、下記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4) または (2-5) から選ばれる繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

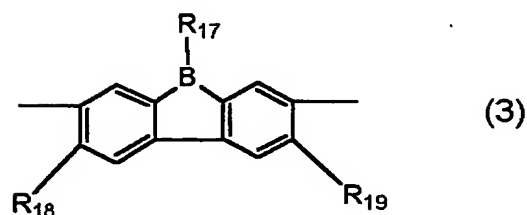


〔式中、 R_2 、 R_5 、 R_8 、 R_{11} および R_{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子である。

R₃、R₄、R₆、R₇、R₉、R₁₀、R₁₂、R₁₃、R₁₅およびR₁₆は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。mおよびnはそれぞれ独立に0～3の整数を示す。o、p、qおよびrはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。s、t、uおよびvはそれぞれ独立に0～7の整数を示す。]

【請求項3】

式(2-1)で示される繰り返し単位が、下記の式(3)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1または2に記載の高分子化合物。



〔式中、R₁₇は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。R₁₈およびR₁₉はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基または置換アミノ基を示す。〕

【請求項4】

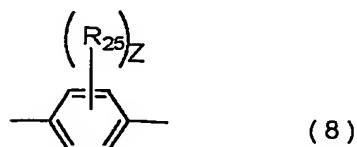
さらに、下記式(4)、式(5)、式(6)または式(7)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子化合物



〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-CR_{20}=CR_{21}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_{22})-$ 、または $-(SiR_{23}R_{24})_y-$ を示す。 R_{20} および R_{21} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を示す。 w は0～2の整数を示す。 y は1～12の整数を示す。〕

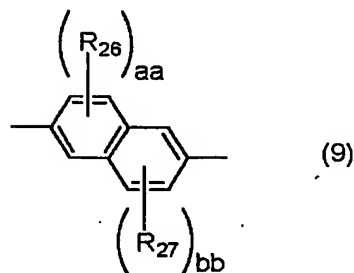
【請求項5】

上記式(4)で示される繰り返し単位が、下記式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)または(13)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項4記載の高分子化合物。

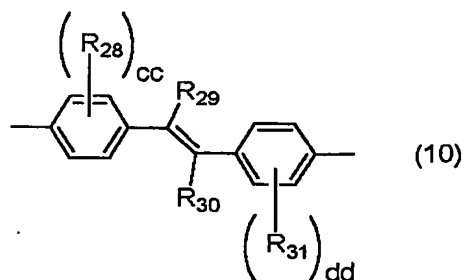


〔式中、 R_{25} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、ア

ミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。zは0～4の整数を示す。]

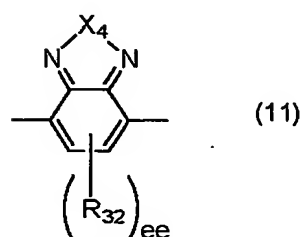


[式中、R₂₆およびR₂₇は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。aaおよびbbはそれぞれ独立に0～3の整数を示す。]

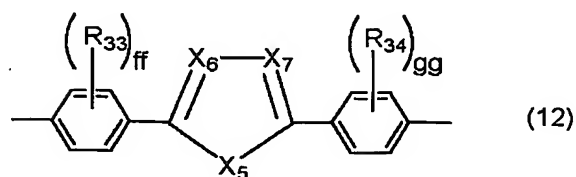


[式中、R₂₈およびR₃₁は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シ

リルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。cc および dd はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す。R₂₉ および R₃₀ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。
]

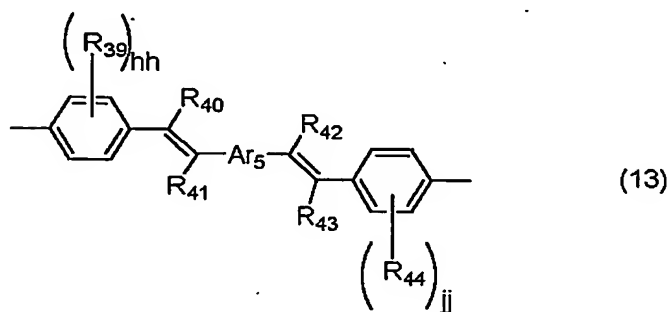


[式中、R₃₂は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。ee は 0 ～ 2 の整数を示す。X₄は、O、S、SO、SO₂、Se、または Te を示す。]



[式中、R₃₃ および R₃₄ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シ

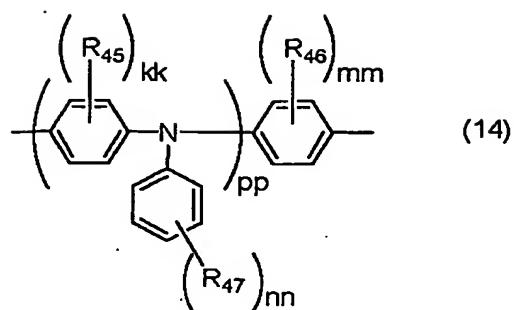
リルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。ff および gg はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す。X₅ は、O、S、SO、SO₂、Se、Te、N-R₃₅、または Si-R₃₆-R₃₇ を示す。X₆ および X₇ は、それぞれ独立に N または C-R₃₈ を示す。R₃₅、R₃₆、R₃₇ および R₃₈ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を示す。]



[式中、R₃₉ および R₄₄ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。hh および jj はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す。R₄₀、R₄₁、R₄₂ および R₄₃ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。Ar₅ はアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。]

【請求項 6】

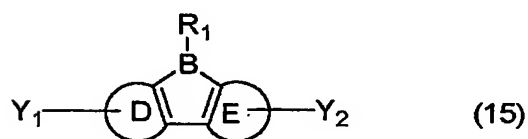
上記式 (5) で示される繰り返し単位が、下記式 (14) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 4 記載の高分子化合物。



〔式中、 R_{45} 、 R_{46} および R_{47} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 kk および mm はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 pp は0～2の整数を示す。 nn は0～5の整数を示す。〕

【請求項7】

式(15)で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

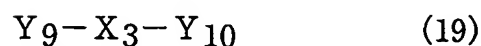
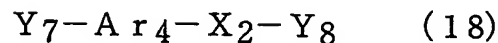
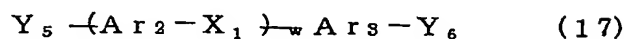
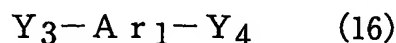


〔D環、E環および R_1 は前記と同じ意味を表す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に、式(15)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基を表す。〕

【請求項8】

上記式(15)で示される化合物に加えて、下記式(16)～(19)のいずれかで示される化合物を縮合重合させることを特徴とする請求項4～6のいずれか

にに記載の高分子化合物の製造方法。



〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 w 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じ意味を表す。 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} はそれぞれ独立に下記式(16)～(19)のいずれかで示される化合物の縮合重合反応に参与する置換基を示す。〕

【請求項 9】

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリアルアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体を用いて縮合重合することを特徴とする請求項 7 または 8 記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項 10】

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリアルアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリアルアルキルスルホネート基のモル数の合計と、ホウ酸基およびホウ酸エステル基のモル数の合計の比が実質的に 1 であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合することを特徴とする請求項 7 または 8 記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1～6のいずれかに記載の高分子化合物を含有する発光性薄膜。

【請求項 12】

請求項 1～6のいずれかに記載の高分子化合物を含有する導電性薄膜。

【請求項 13】

請求項 1～6のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項 14】

陽極および陰極からなる電極間に、請求項 1～6のいずれかに記載の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 15】

請求項 1～6のいずれかに記載の高分子化合物を含む層が発光層であることを特徴とする請求項 14記載の高分子発光素子。

【請求項 16】

発光層がさらに正孔輸送性材料、電子輸送性材料または蛍光性材料を含むことを特徴とする請求項 15記載の高分子発光素子。

【請求項 17】

請求項 14～16のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項 18】

請求項 14～16のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 19】

請求項 14～16のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項 20】

請求項 14～16のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子化合物とその製造方法、該高分子化合物を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

【従来の技術】

高分子量の発光材料や電荷輸送材料は低分子系のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層や電荷輸送層を形成できることから種々検討されており、その例としては、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリフェニレン誘導体などが知られている。

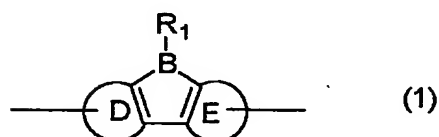
【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物、その製造方法、該高分子化合物を用いた高分子発光素子を提供することにある。

【0002】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式(1)



で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物が、発光材料、電荷輸送材料等として使用可能であることを見出し本発明を完成した。

【0003】

【発明の実施の形態】

上記式(1)中、D環およびE環はそれぞれ独立に芳香環を示す。

該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、テトラセン環、ペンタセン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チオフェンオ

キシド環、ベンゾチオフェンオキシド環、ジベンゾチオフェンオキシド環、チオフェンジオキシド環、ベンゾチオフェンジオキシド環、ジベンゾチオフェンジオキシド環、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ピロール環、インドール環、ジベンゾピロール環、シロール環、ベンゾシロール環、ジベンゾシロール環、ボロール環、ベンゾボロール環、ジベンゾボロール環などの複素芳香環が挙げられる。

【0004】

D環およびE環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、およびシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよい。

【0005】

ここに、アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0006】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、

オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0007】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0008】

アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基（C₁~C₁₂は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。）、C₁~C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレンなどの基を介して結合したものが含まれる。

C₁~C₁₂アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、プトキシ、i-プトキシ、t-プトキシ、ペンチルオキ

シ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

C₁~C₁₂アルキルとして具体的には、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、3, 7-ジメチルオクチル、ラウリルなどが例示される。

【0009】

アリールオキシ基としては、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0010】

アリールチオ基としては、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0011】

アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基などのフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基が好ましい。

【0012】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクシロキシ基などのフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基が好ましい。

【0013】

アリールアルキルチオ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基が好ましい。

【0014】

アリールアルケニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基が好ましい。

【0015】

アリールアルキニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₂～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～

C₁₂アルキニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基、1-ナフチル-C₂~C₁₂アルキニル基、2-ナフチル-C₂~C₁₂アルキニル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基が好ましい。

【0016】

置換アミノ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1個または2個の基で置換されたアミノ基をいい、炭素数は通常1~60程度である。具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、カルバゾイル基などが例示される。

【0017】

置換シリル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の

複素環基は置換基から選ばれる 1、2 または 3 個の基で置換されたシリル基をいい、炭素数は通常 1～60 程度である。

具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリー i - プロピルシリル基、ジメチルー i - プロピルシリル基、ジエチルー i - プロピルシリル基、t - ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2 - エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7 - ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニルー C₁～C₁₂アルキルシリル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルー C₁～C₁₂アルキルシリル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルー C₁～C₁₂アルキルシリル基、1 - ナフチルー C₁～C₁₂アルキルシリル基、2 - ナフチルー C₁～C₁₂アルキルシリル基、フェニルー C₁～C₁₂アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリー p - キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t - ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリー i - プロピルシリル基、ジメチルー i - プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。

【0018】

置換シリルオキシ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基から選ばれる 1、2 または 3 個の基で置換されたシリルオキシ基をいい、炭素数は通常 1～60 程度である。

具体的には、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリー i - プロピルシリルオキシ基、ジメチルー i - プロピルシリルオキシ基、ジエチルー i - プロピルシリルオキシ基、t - ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、ペンチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ヘプチルジメチルシリルオキシ基、オクチルジメチルシリルオキシ基、2 - エチルヘキシルジメチルシリルオキシ基、ノニルジメチルシリルオキシ基、デシルジメチルシリルオキシ基、3, 7 - ジメチルオクチルー

ジメチルシリルオキシ基、ラウリルジメチルシリルオキシ基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルシリルオキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリルオキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリルオキシ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリルオキシ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリルオキシ基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基、トリプロピルオキシシリルオキシ基、トリ-i-プロピルシリルオキシ基、ジメチル-i-プロピルシリルオキシ基、メチルジメトキシシリルオキシ基、エチルジメトキシシリルオキシ基、などが例示される。

【0019】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

【0020】

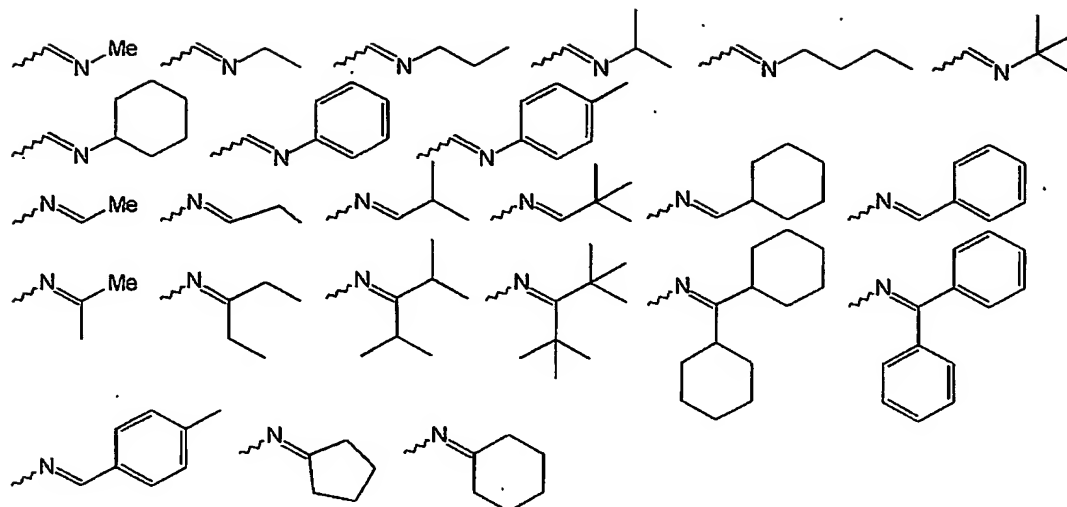
アシル基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0021】

アシルオキシ基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0022】

イミノ基は、炭素数2~20程度であり、具体的には、以下の構造式で示される化合物などが例示される。

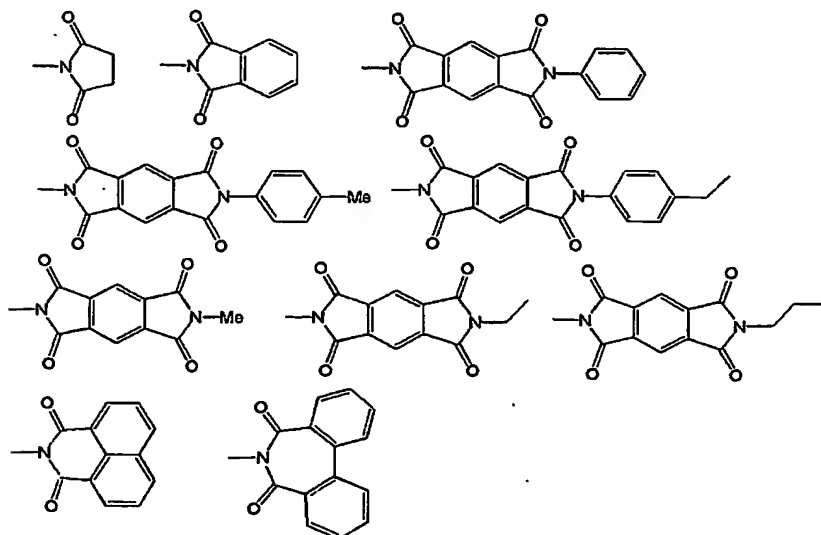


【 0 0 2 3 】

アミド基は、炭素数は通常 2 ～ 20 程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

【 0 0 2 4 】

イミド基は、炭素数は4～20程度であり、具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。



上記例示において、Meはメチル基を示す。

【0025】

1価の複素環基とは、1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、好ましくは4～20である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、磷、硼素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

具体的には、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

【0026】

置換カルボキシ基は、通常炭素数2～60程度であり、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシ基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。この場合、置換基の炭素数は含まれない。

【0027】

D環およびE環が有していてもよい置換基として、好ましくはそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、フッ素原子、1価の複素環基、シアノ基であり、より好ましくは、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基である。

【0028】

上記置換基の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁~C_{1.2}アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、式(1)のR₁, D環およびE環の1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、2つのアルキル鎖の先端が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部のメチル基やメチレン基がヘテロ原子を含む基や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

さらに、置換基の例のうち、アリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

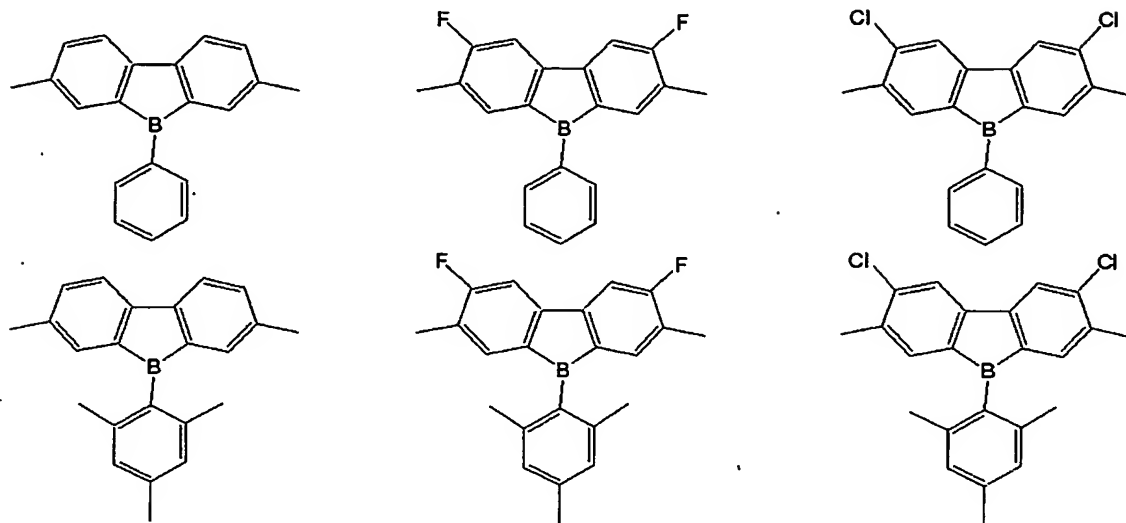
【0029】

前記式(1)におけるR₁は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

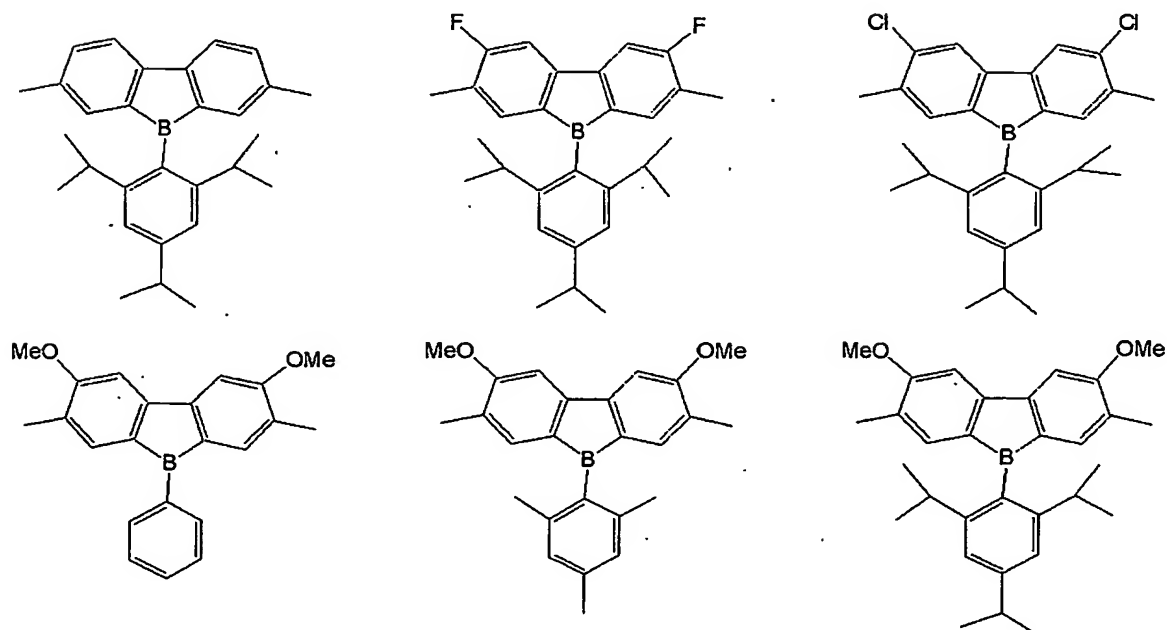
【0030】

前記式(1)で示される繰り返し単位の実例として、具体的には、以下の繰り返し単位があげられる。

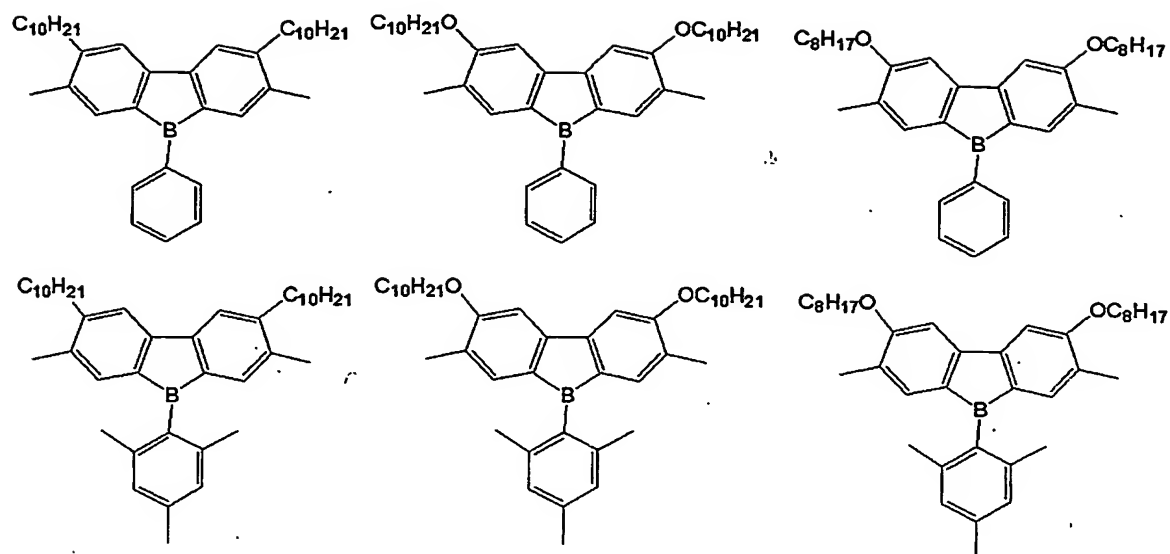
【0031】



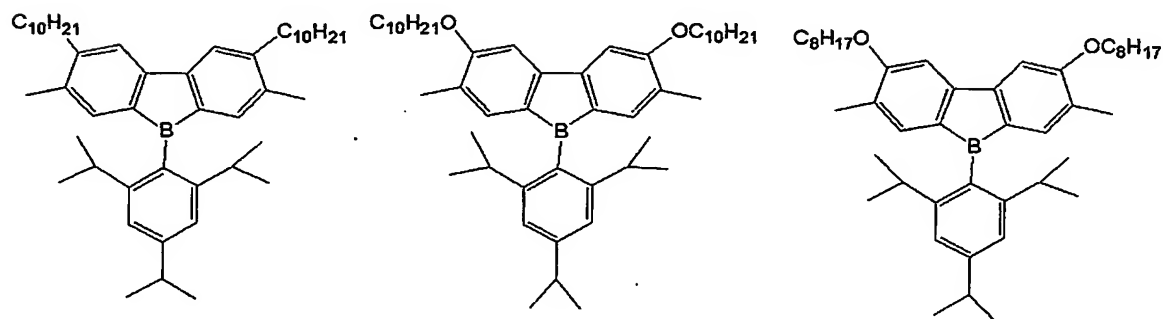
【0032】



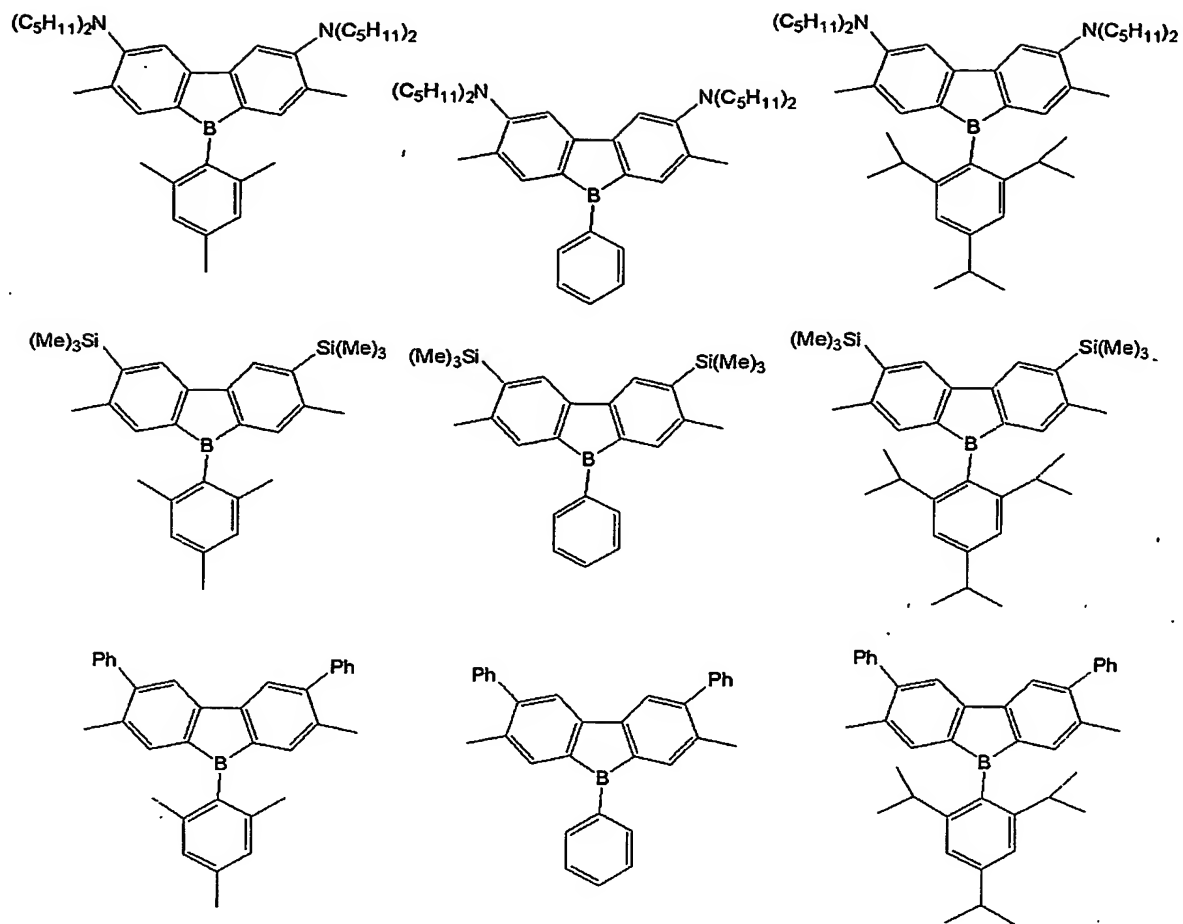
【0033】



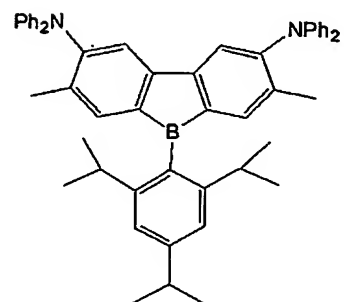
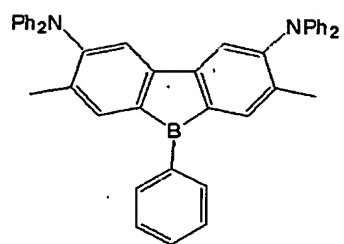
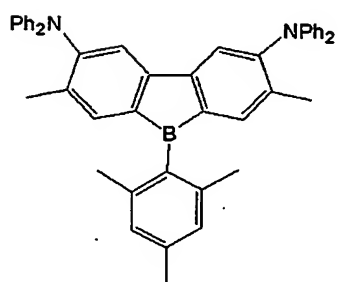
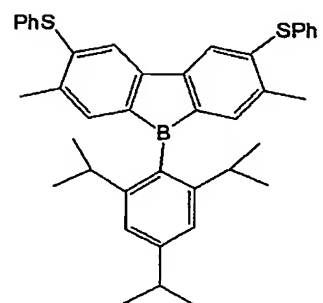
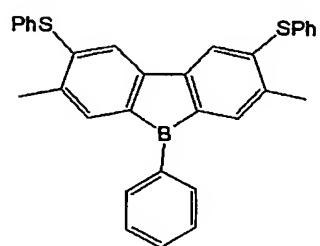
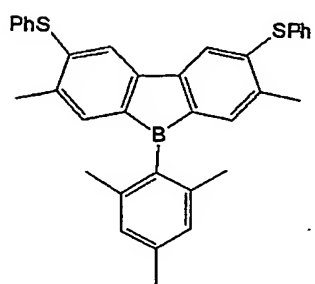
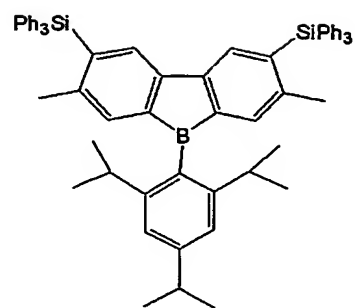
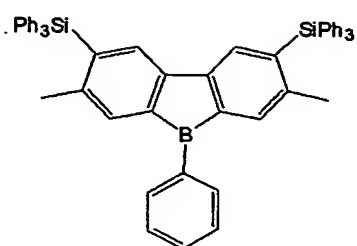
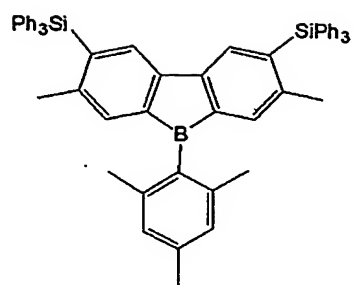
【0034】



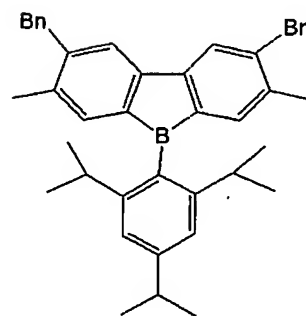
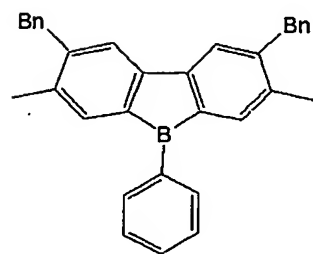
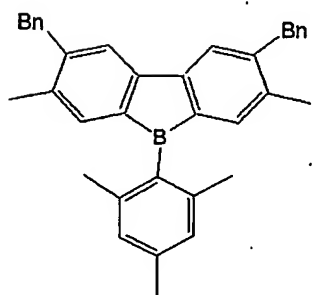
【0035】



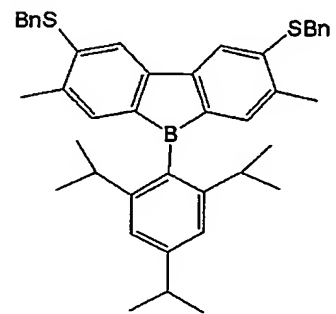
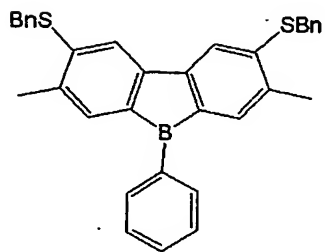
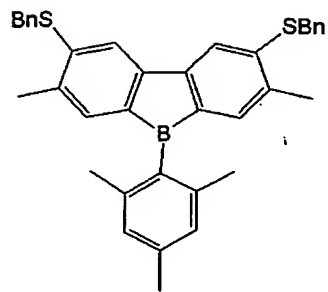
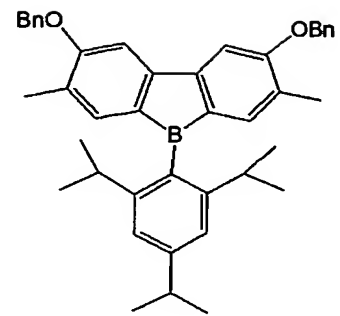
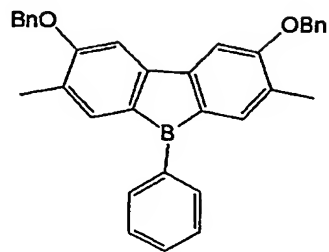
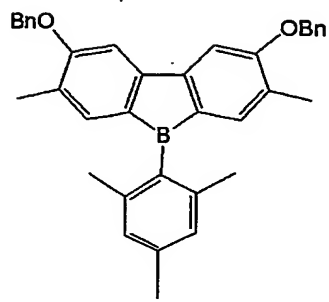
【0036】



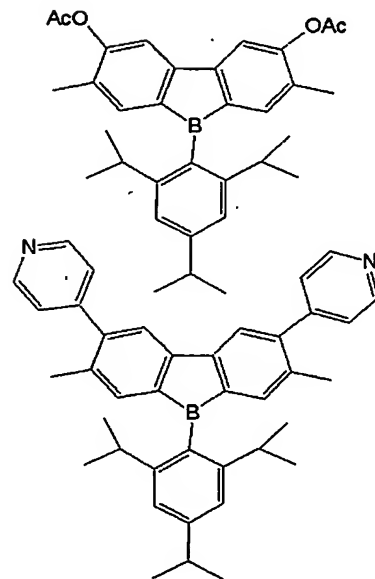
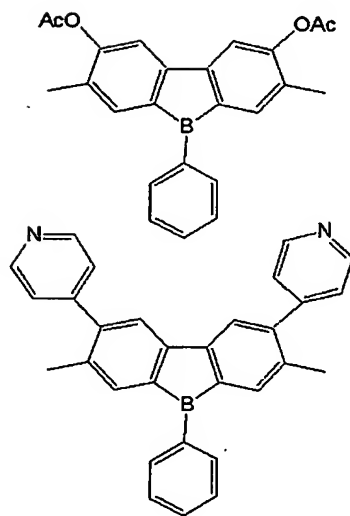
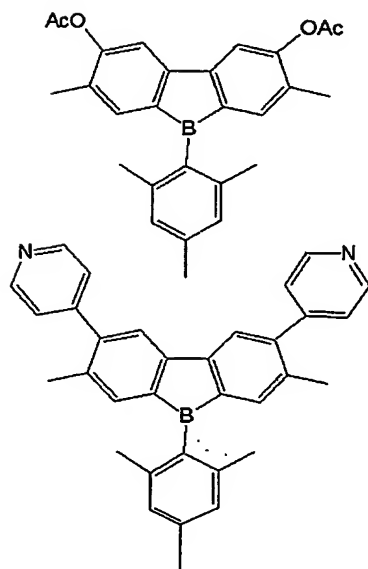
【0037】



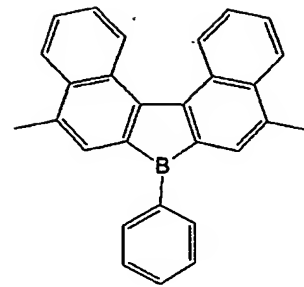
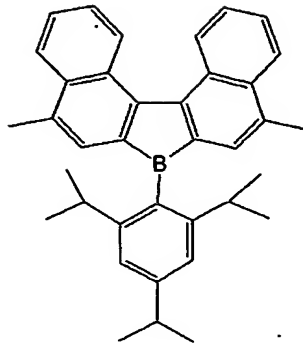
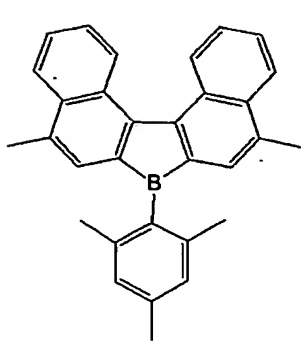
【0038】



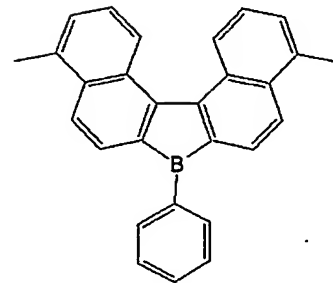
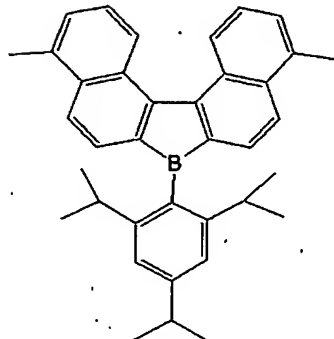
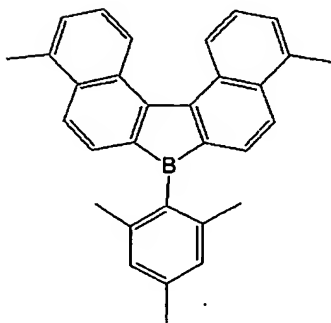
【0039】



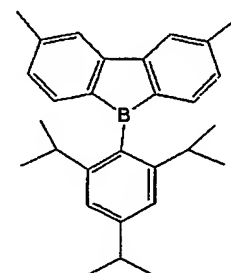
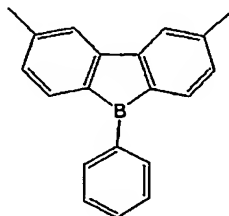
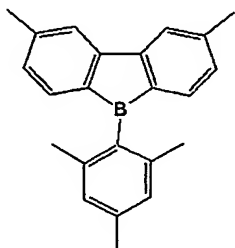
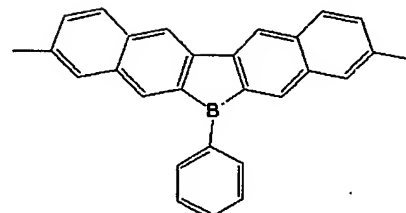
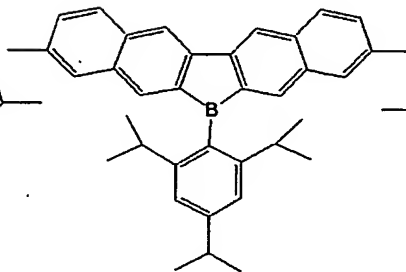
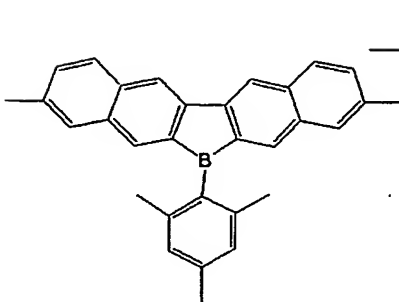
【0040】



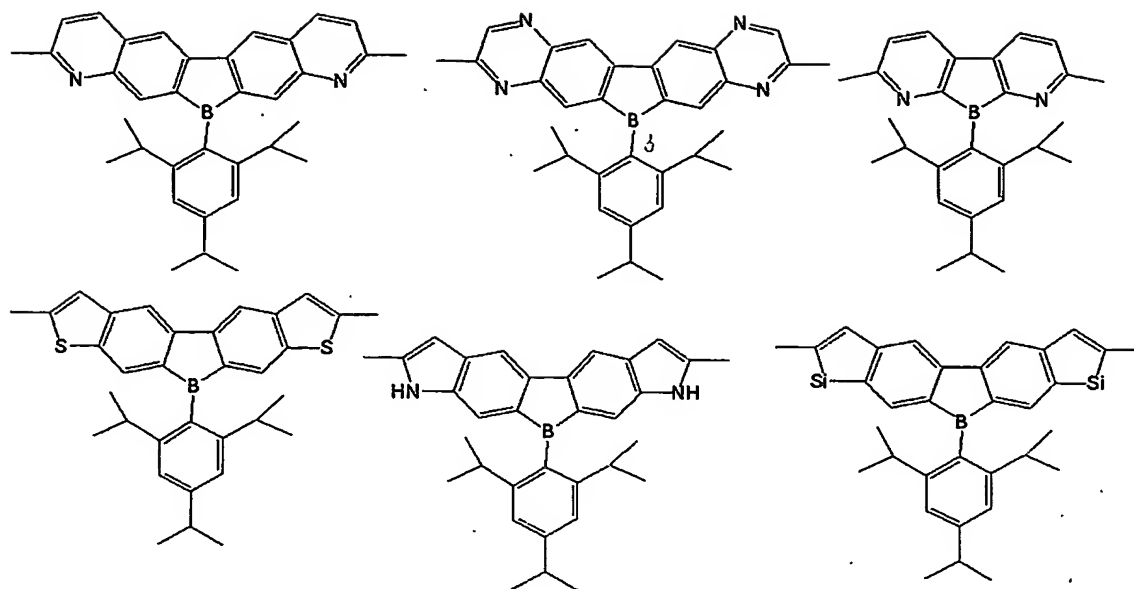
【0041】



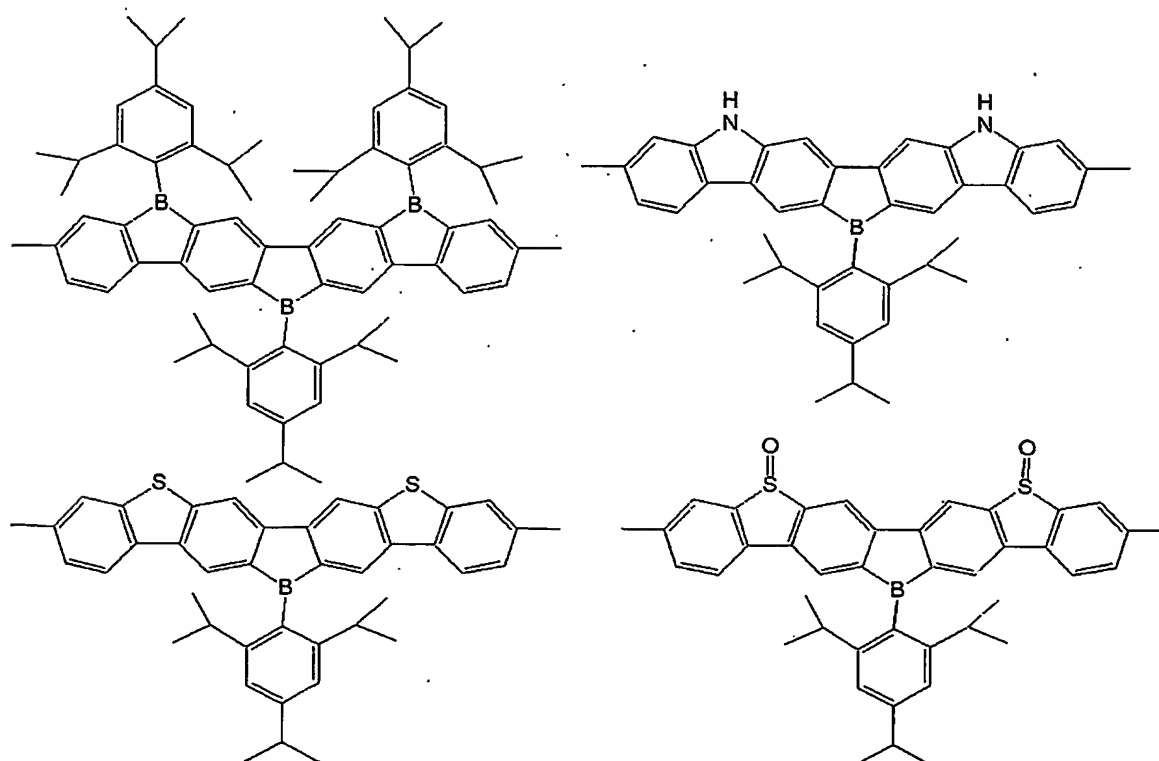
【0042】



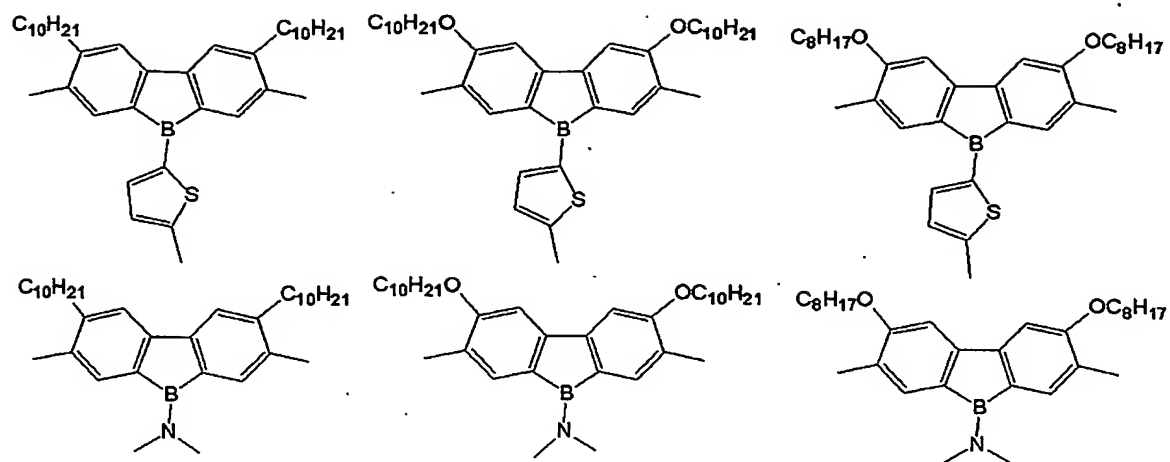
【0043】



【0044】



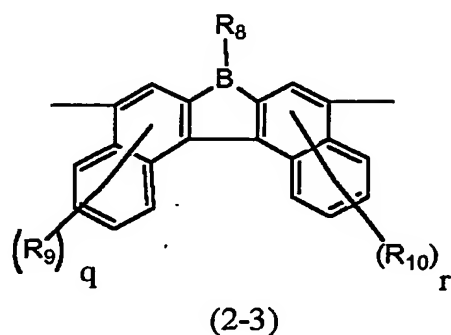
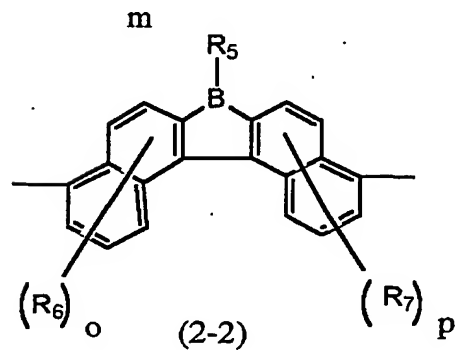
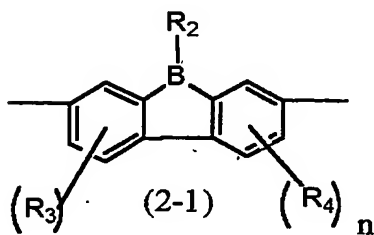
【0045】

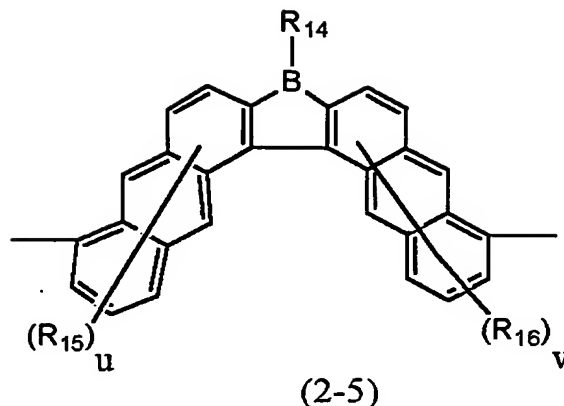
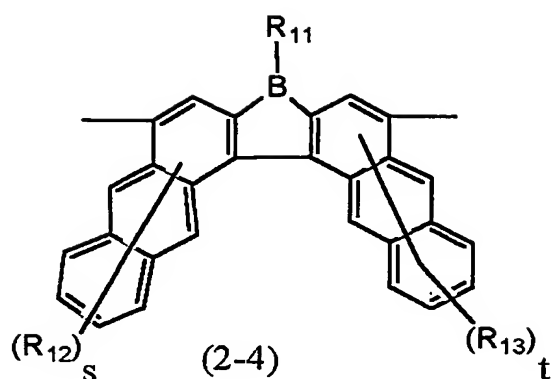


式中、それぞれMeはメチル基を、Phはフェニル基を、Bnはベンジル基を、Acはアセチル基を示す。

【0046】

式(1)で示される繰り返し単位のなかで、好ましくは下記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)または(2-5)から選ばれる繰り返し単位である。





【0047】

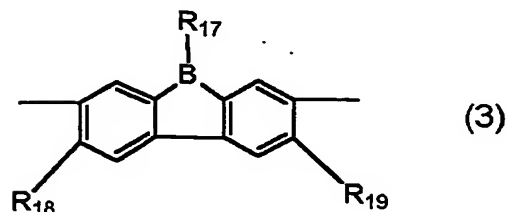
式中、 R_2 、 R_5 、 R_8 、 R_{11} および R_{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子である。

【0048】

R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} および R_{16} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、およびシアノ基を示す。 m および n はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 o 、 p 、 q および r はそれぞれ独立に0～5の整数を示す。 s 、 t 、 u および v はそれぞれ独立に0～7の整数を示す。

【0049】

中でも、式(2-1)で示される繰返し単位がより好ましく、下記式(3)で示される繰返し単位が特に好ましい。



【0050】

式中、 R_{17} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。 R_{18} および R_{19} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基または置換アミノ基を示す。

【0051】

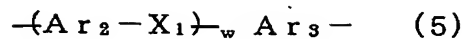
上記式(1)～式(3)に示される繰返し単位において、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{14} および R_{17} がアルキル基、アリール基、置換アミノ基、1価の複素環基であることが好ましく、より好ましくはアリール基、置換アミノ基、1価の複素環基である。特に好ましくは、2, 4, 6位にアルキル基を有するフェニル基、ジアルキルアミノ基、チエニル基である。

【0052】

本発明の高分子化合物において、式(1)で示される繰返し単位の量は、本発明の高分子化合物の有する全繰返し単位に対して、通常1～100モル%であり、好ましくは20～90モル%である。

【0053】

本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位としては、下記式(4)、式(5)、式(6)、式(7)で示される繰返し単位が好ましい。



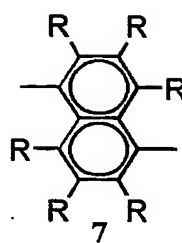
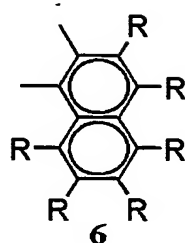
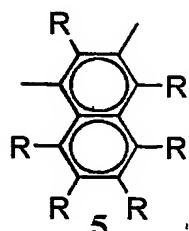
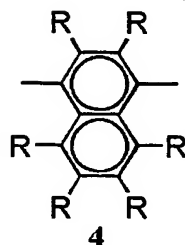
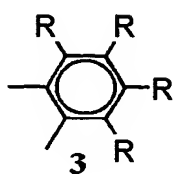
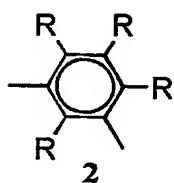
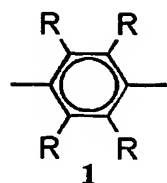
式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-CR_{20}=CR_{21}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_{22})-$ 、または $-(SiR_{23}R_{24})_y-$ を示す。 R_{20} および R_{21} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を示す。 w は0～2の整数を示す。 y は1～12の整数を示す。

【0054】

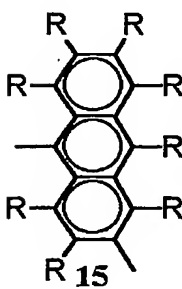
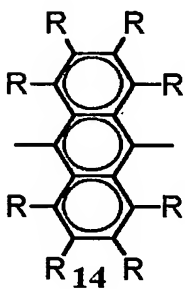
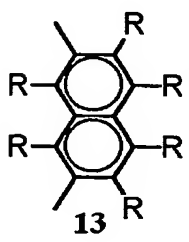
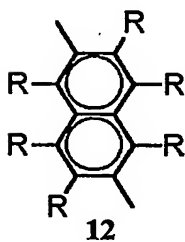
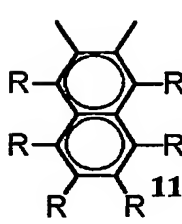
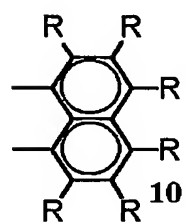
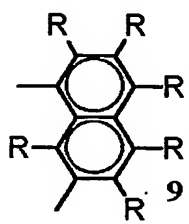
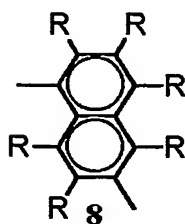
本発明においてアリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、通常炭素数は6～60程度であり、好ましくは6～20である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。

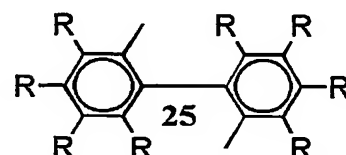
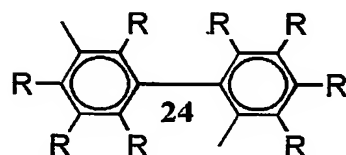
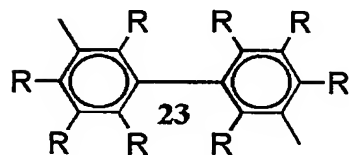
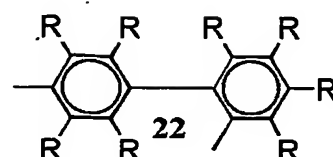
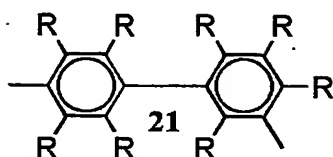
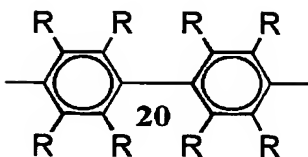
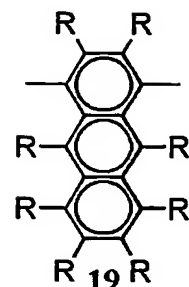
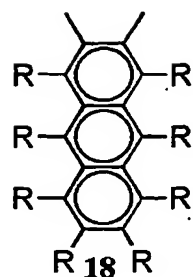
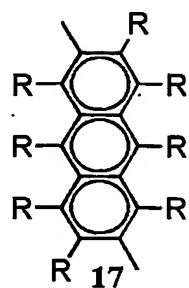
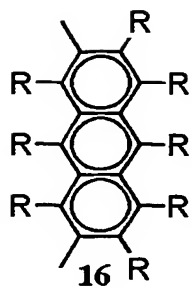
アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ビフェニレン基（下図の式20～25）、フルオレレンジイル基（下図の式36～38）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、スチルベンジイル（下図の式A～D）、ジスチルベンジイル（下図の式E、F）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレレンジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。

【0055】

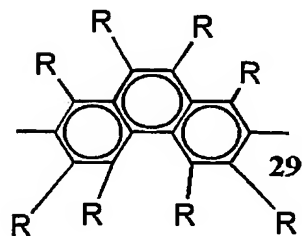
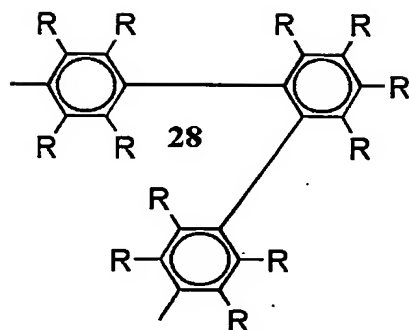
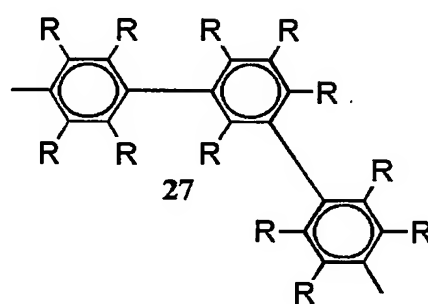
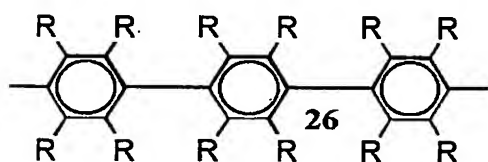


【0056】

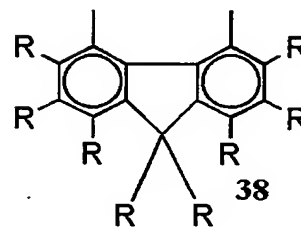
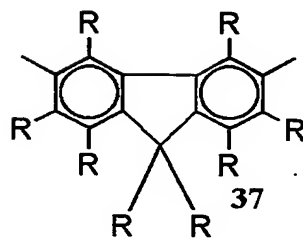
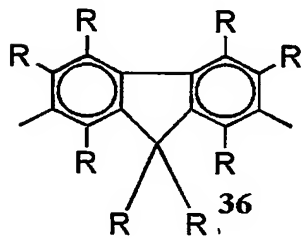
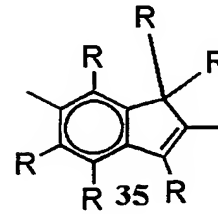
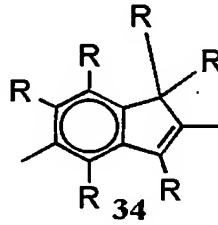
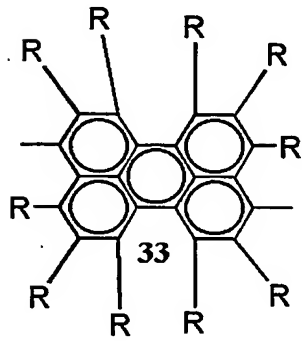
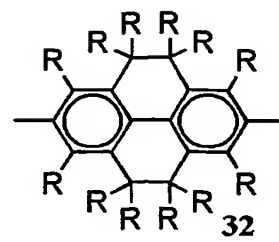
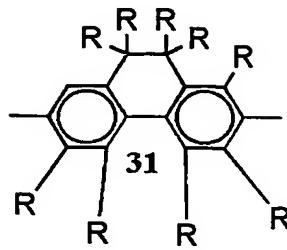
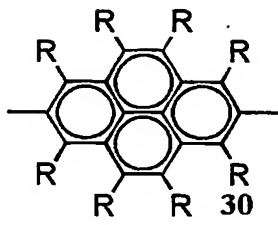


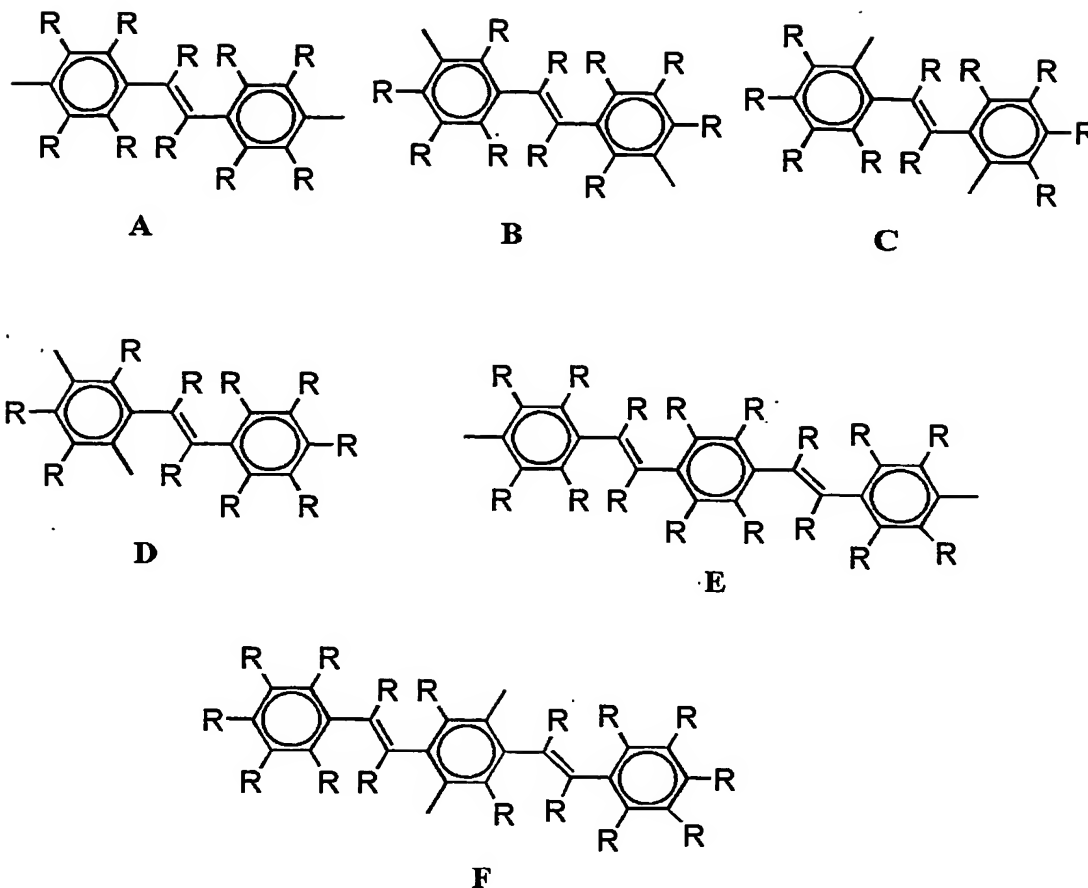


【0057】



【0058】





【0059】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常3～60程度である。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン—ジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有す

る基（下図の式79～93）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

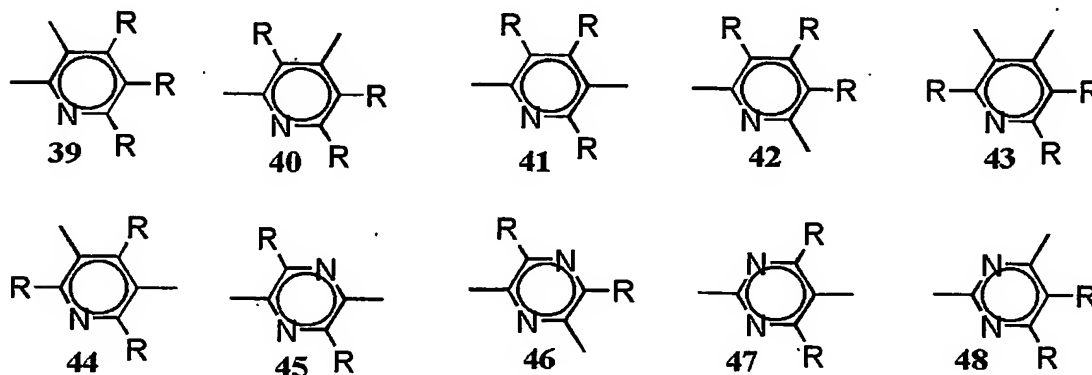
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素基：（下図の式99～108）が挙げられる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2両体やオリゴマーになっている基：（下図の式109～113）が挙げられる。

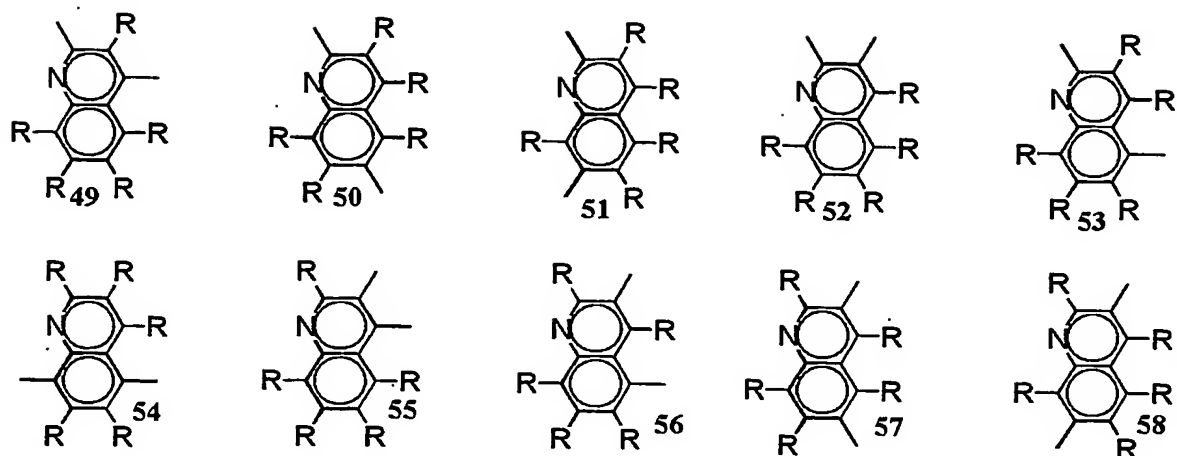
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式113～119）が挙げられる。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式120～125）が挙げられる。

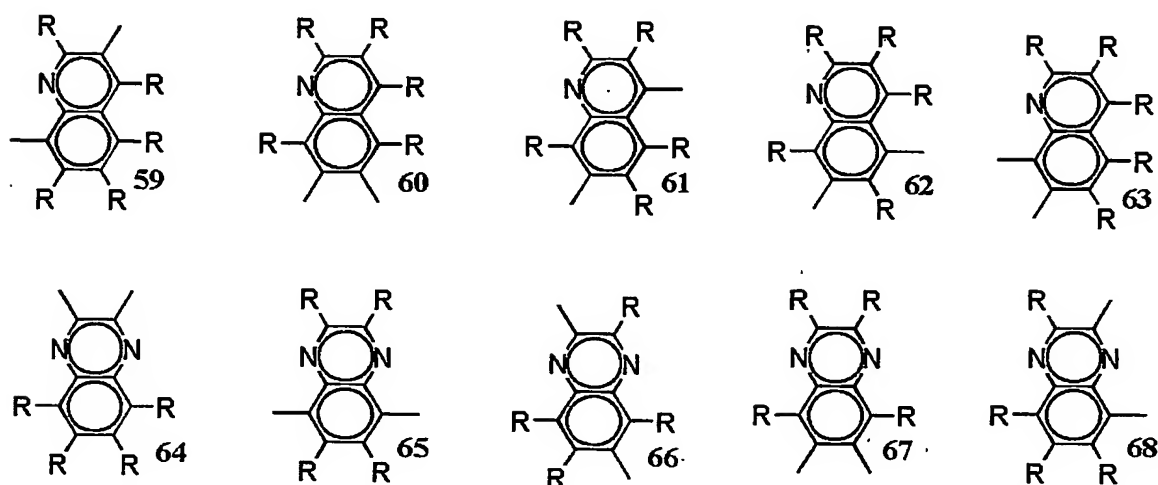
【0060】



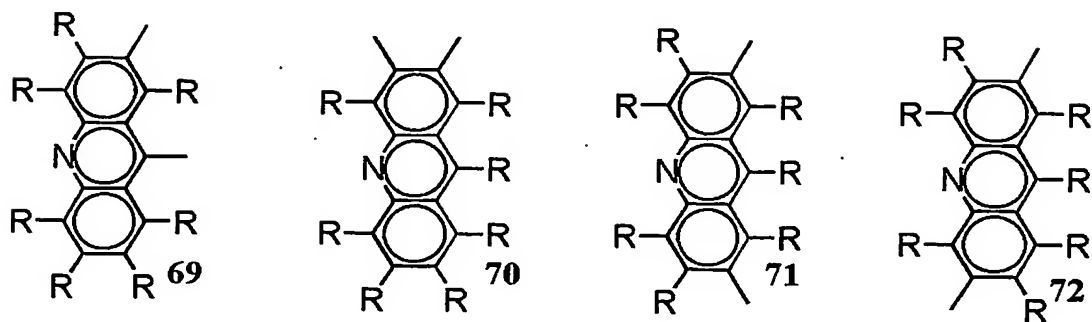
【0061】



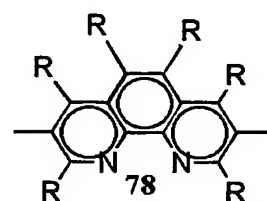
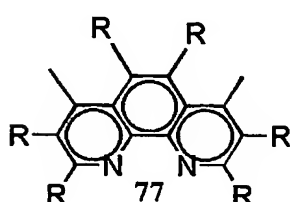
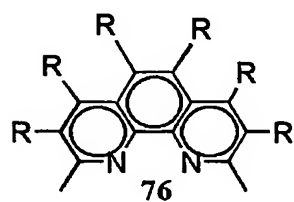
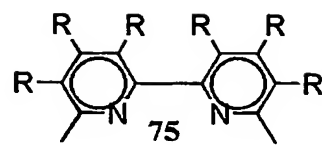
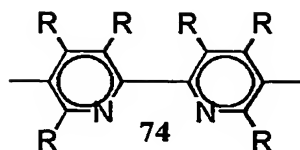
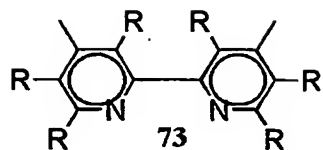
【0062】



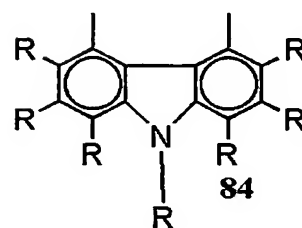
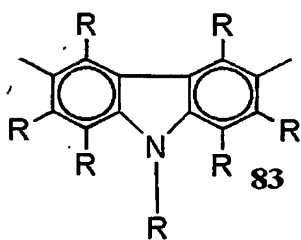
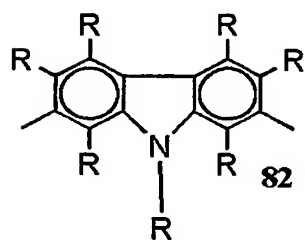
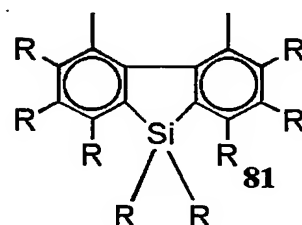
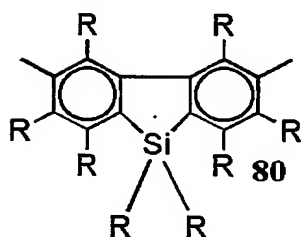
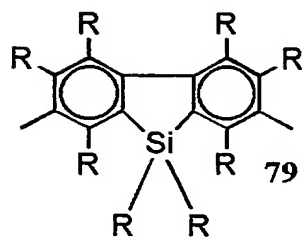
【0063】



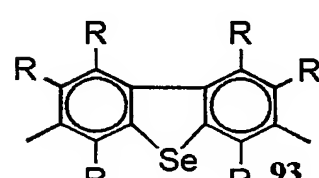
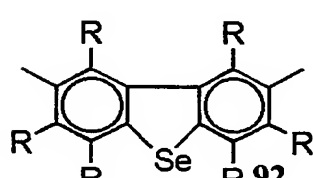
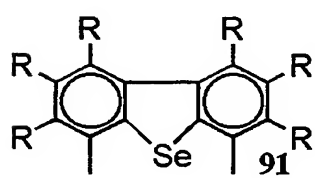
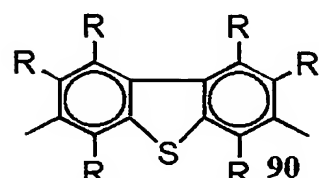
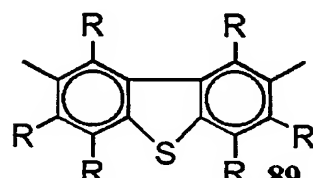
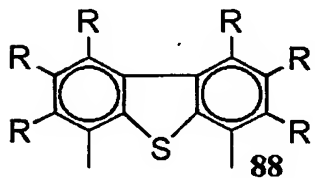
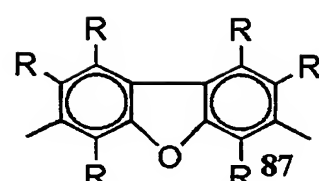
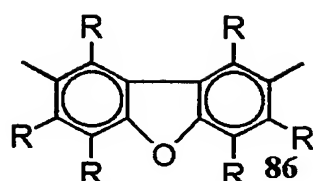
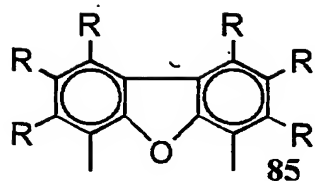
【0064】



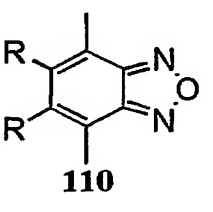
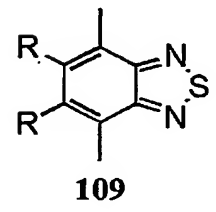
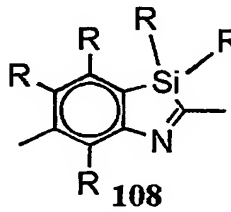
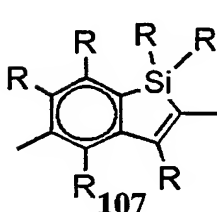
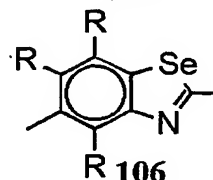
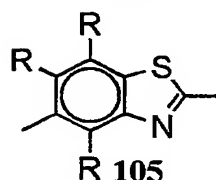
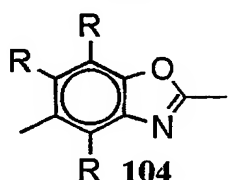
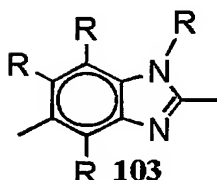
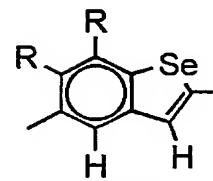
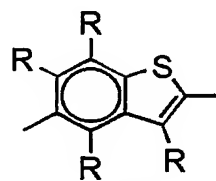
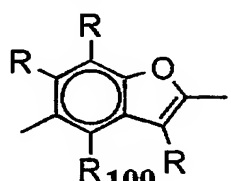
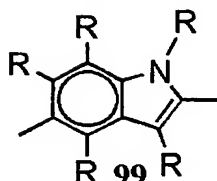
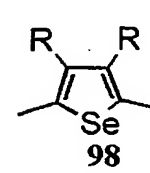
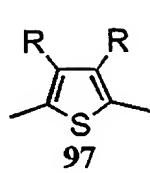
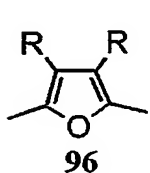
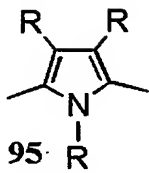
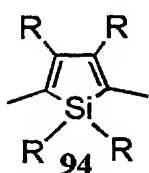
【0065】



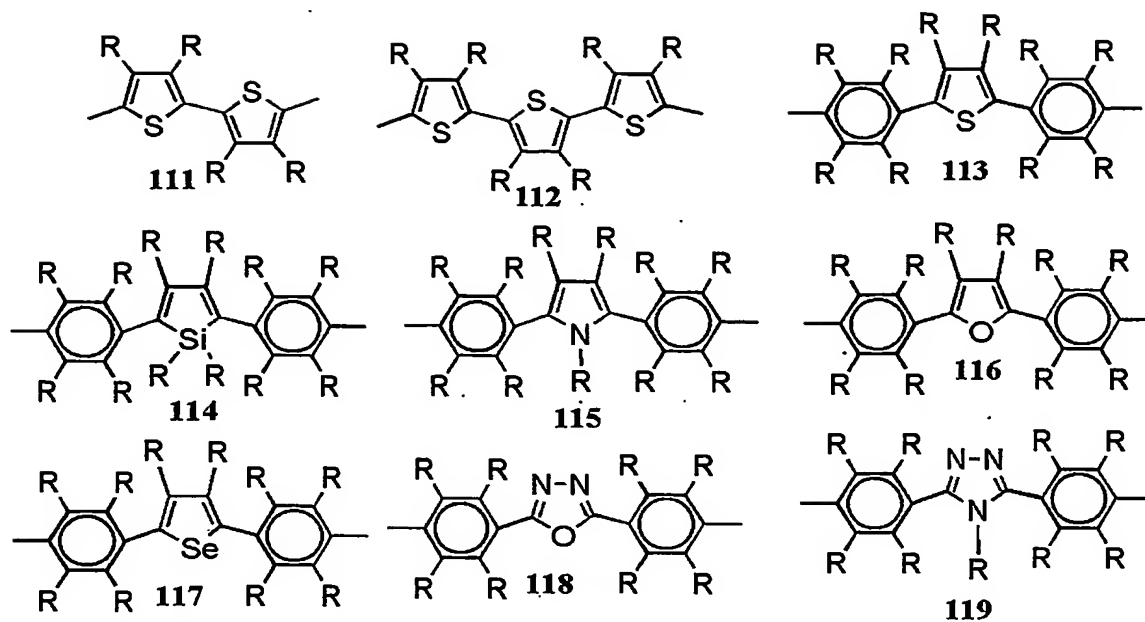
【0066】



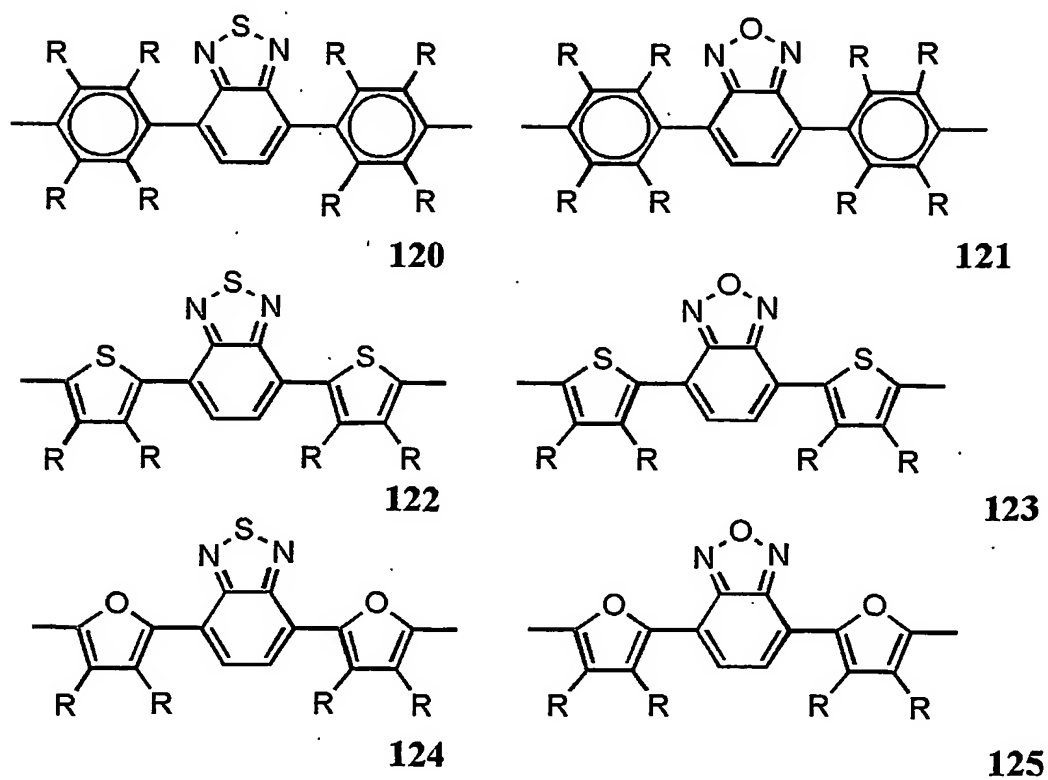
【0067】



【0068】



【0069】



【0070】

本発明において、2価の金属錯体基は、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基である。

該有機配位子の炭素数は、通常4～60程度であり、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

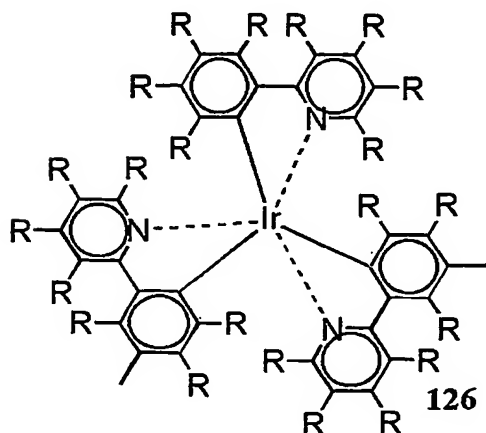
また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

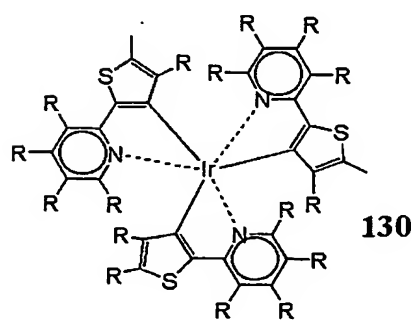
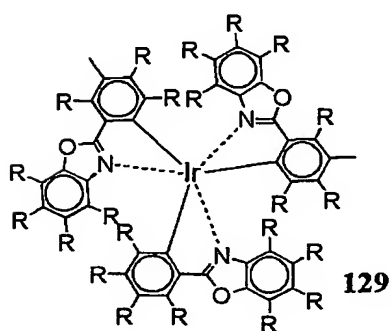
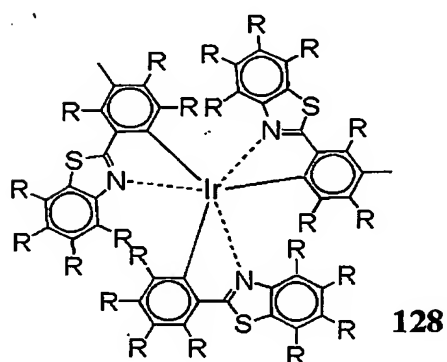
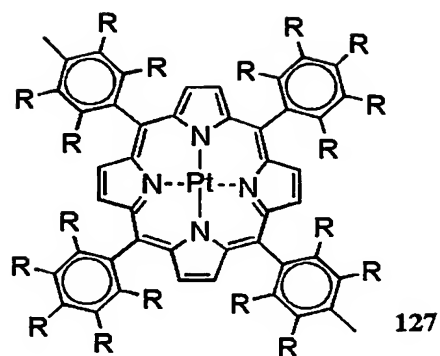
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知のもの、いわゆる三重項発光錯体などが挙げられる。

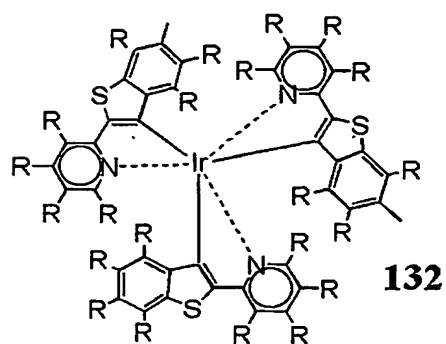
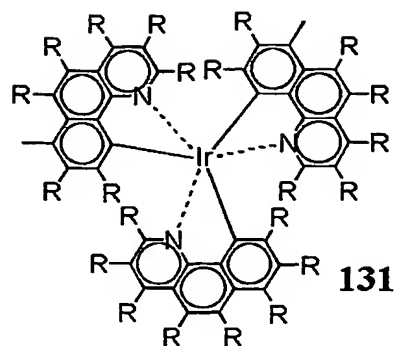
【0071】

2価の金属錯体基としては、具体的には、以下の(126～132)が例示される。

【0072】







【0073】

上記の式1～132で示した例において、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、およびシアノ基を示す。また、式1～132中の炭素原子は、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

【0074】

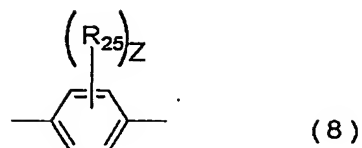
本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位としては、上記式(4)、式(5)で示される繰り返し単位がより好ましい。

【0075】

上記式(4)で示される繰り返し単位の中では、下記式(8)、(9)、(10

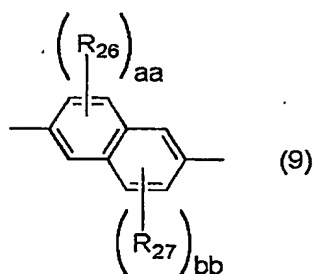
)、(11)、(12) または (13) で示される繰り返し単位が好ましい。

【0076】



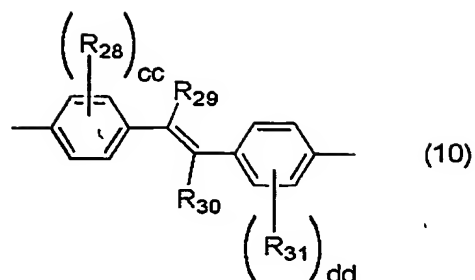
式中、R₂₅は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。zは0～4の整数を示す。

【0077】



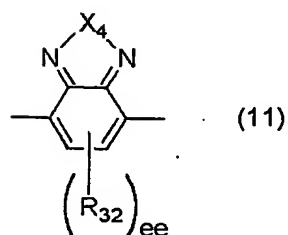
式中、R₂₆およびR₂₇は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。aaおよびbbはそれぞれ独立に0～3の整数を示す。

【0078】



式中、R₂₈およびR₃₁は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。ccおよびddはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。R₂₉およびR₃₀は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。

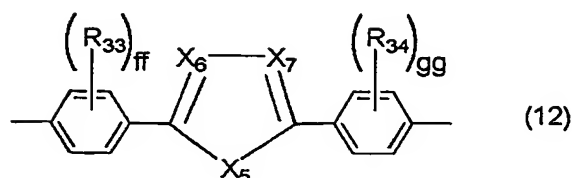
【0079】



式中、R₃₂は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を

示す。eeは0～2の整数を示す。X₄は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを示す。

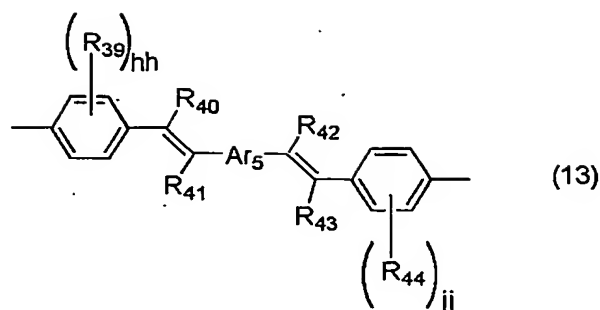
【0080】



式中、R₃₃およびR₃₄は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。ffおよびggはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。X₅は、O、S、SO、SO₂、Se、Te、N-R₃₅、またはSiR₃₆R₃₇を示す。X₆およびX₇は、それぞれ独立にNまたはC-R₃₈を示す。R₃₅、R₃₆、R₃₇およびR₃₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を示す。

式(12)で示される繰り返し単位の中央の5員環の例としては、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどがあげられる。

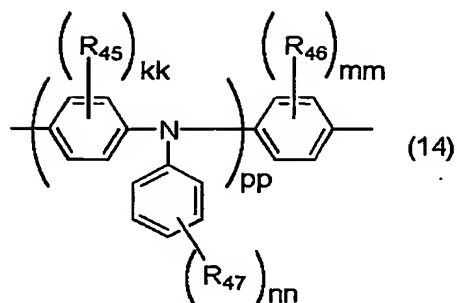
【0081】



式中、 R_{39} および R_{44} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 hh および jj はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} および R_{43} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 Ar_5 はアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。

【0082】

また上記式(5)で示される繰り返し単位の中で、下記式(14)で示される繰り返し単位が好ましい。



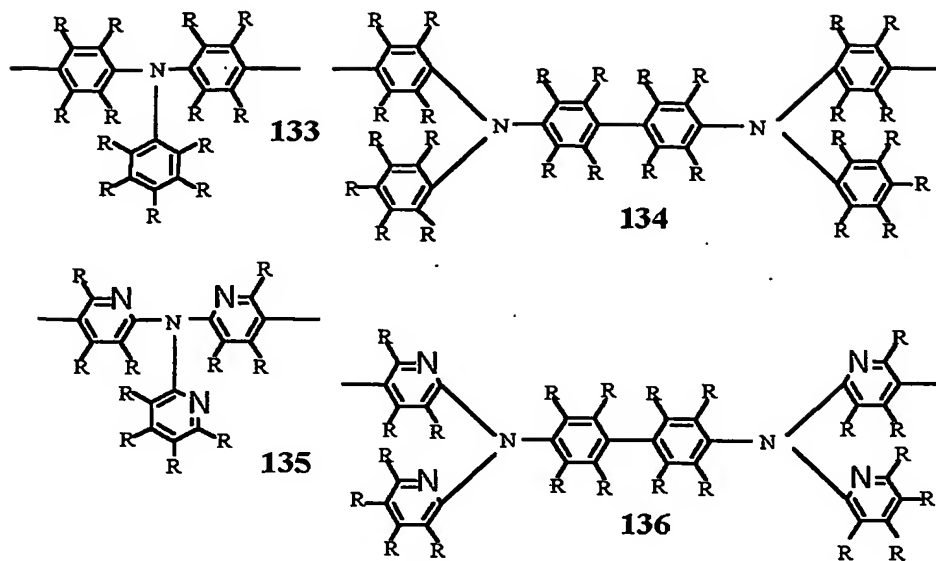
式中、 R_{45} 、 R_{46} および R_{47} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 kk および mm はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 pp は0～2の整数を示す。 nn は0～5の整数を示す。

これらの中で、上記式(14)で示される繰り返し単位であることがさらに好ましい。

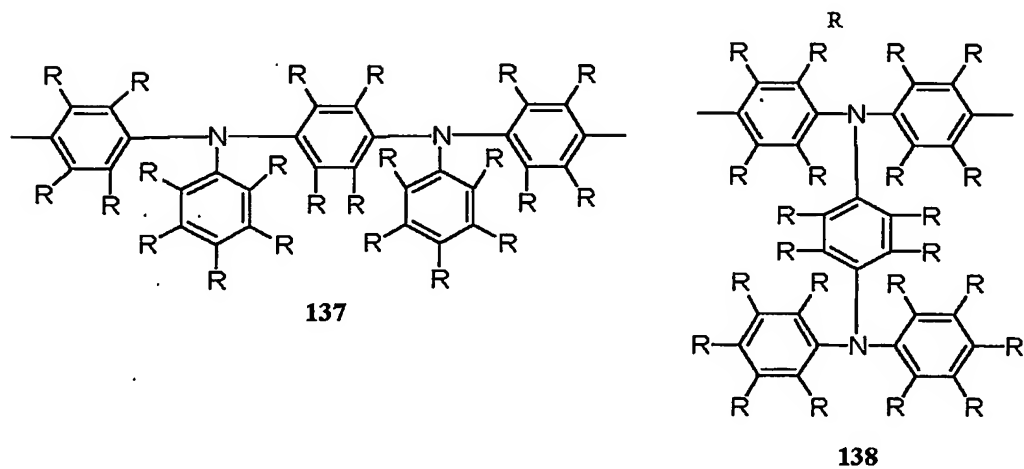
【0083】

上記(14)で示される繰り返し単位的具体例としては、下図(式133～140)が挙げられる。

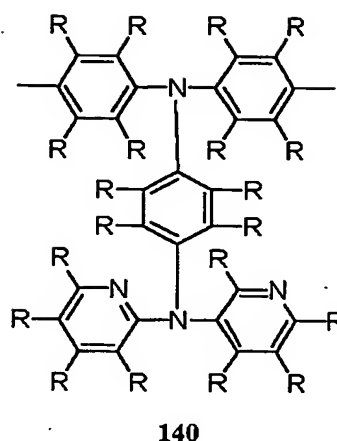
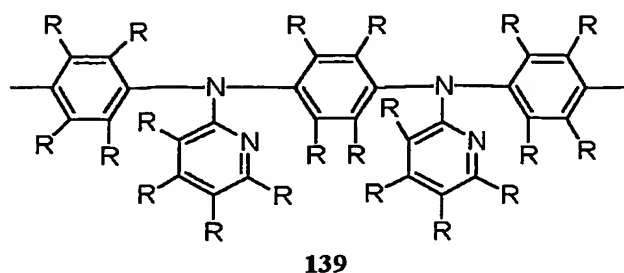
【0084】



【0085】



【0086】



上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じ意味を表す。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

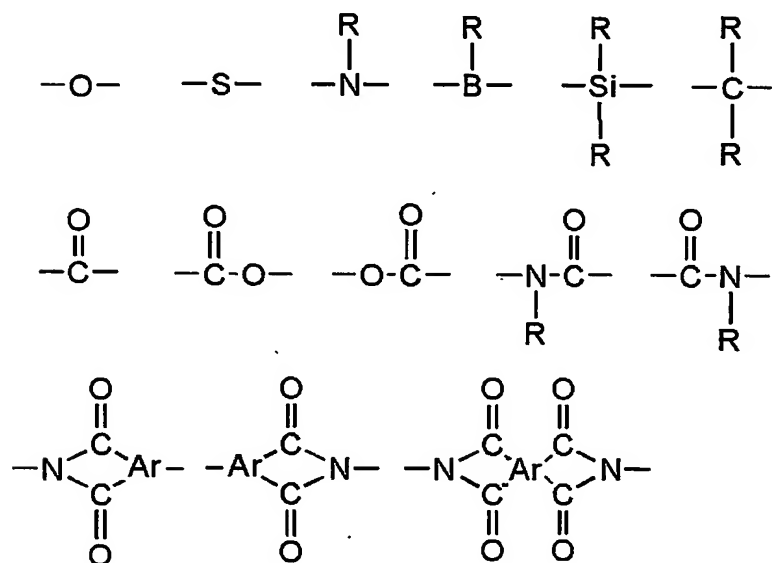
さらに、上記式においてRがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

また、上記式においてRがアルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁～C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0087】

なお、該高分子化合物は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)～式(14)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)～式(14)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



【0088】

また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0089】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると

、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0090】

本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 10^6$ である。

【0091】

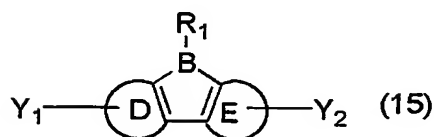
本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0092】

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

本発明の高分子化合物は、式(15)で示される化合物を原料の一つとして縮合重合させることにより製造することができる。

式(15)



式中、D環、E環および R_1 は前記と同じ意味を表す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に式(15)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基を表す。

【0093】

縮合重合反応に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネー

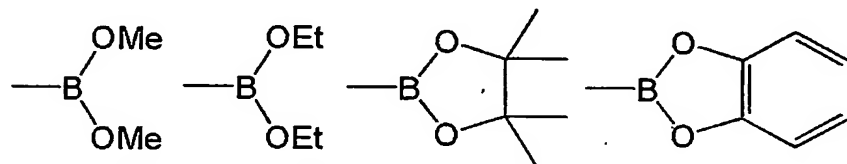
ト基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

【0094】

ここでアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

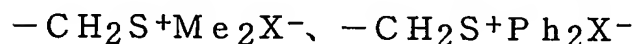
【0095】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。

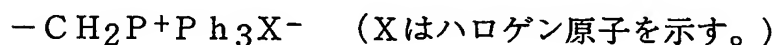
スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(X はハロゲン原子を示し、Ph はフェニル基を示す。)

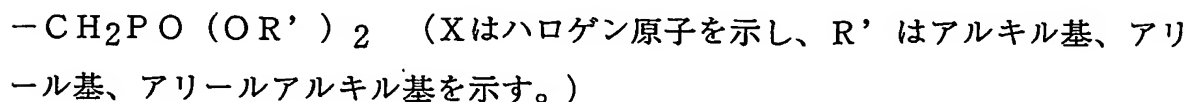
【0096】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0097】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0098】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

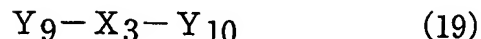
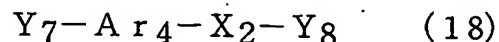
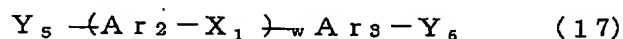
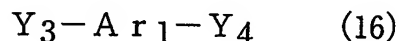
縮合重合反応に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えばYamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる場合には、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、ホウ酸基などが挙げられる。

【0099】

また、本発明の高分子化合物が、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有する場合には、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物としては、下記式(16)～(19)の化合物が例示される。

上記式(15)で示される化合物に加えて、下記式(16)～(19)のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより前記式(1)で示される繰り返し単位に加えて、順に式(4)、式(5)、式(6)または式(7)の繰り返し単位を一つ以上有する高分子化合物を製造することができる。



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 w 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じ意味を表す。 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} はそれぞれ独立に式(16

) から (19) で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基を示す。

【0100】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる反応としては、上記式 (15) ~ (19) で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。

【0101】

本発明の高分子化合物の製造方法としては、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、Yamamoto カップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0102】

本発明の高分子化合物が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物の Wittig 反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物との Heck 反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノメチル基を有する化合物との Knoevenagel 反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の McMurry 反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck 反応、Sonogashira 反応が利用できる。

【0103】

これらのうち、Suzuki カップリング反応などニッケル触媒またはパラジ

ウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Sonogashira反応による重合およびKnoevenagel反応による重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0104】

より具体的に、反応条件について述べる。

Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、化合物の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%～30wt%の範囲である。Wittig反応については、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270～490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年等に記載されている。また、Knoevenagel, Wittig, 脱ハロゲン化水素反応については、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) に記載されている。

【0105】

H e c k 反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、モノマーを反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。H e c k 反応については、例えば、ポリマー (P o l y m e r) , 第39巻, 5241-5244頁 (1998年) に記載されている。

【0106】

S o n o g a s h i r a 反応の場合は、一般的には、パラジウム触媒およびヨウ化第一銅を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、N、N-ジメチルホルムアミド、アミン系溶媒またはエーテル系溶媒などを用いて、モノマーを反応させる。反応条件やモノマーの重合重合可能な置換基の反応性によるが、通常反応温度は-50～120℃程度、反応時間は1時間から100時間程度である。S o n o g a s h i r a 反応については、例えば、T e t r a h e d r o n L e t t e r s, 第40巻, 3347-3350頁 (1999年)、T e t r a h e d r o n L e t t e r s, 第16巻, 4467-4470頁 (1975年) に記載されている。

【0107】

S u z u k i 反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム [テトラキス (トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

S u z u k i 反応については、例えば、ケミカル レビュー (C h e m. R e v .) , 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載されている。

【0108】

ゼロ価ニッケル錯体を用いた場合について説明する。ゼロ価ニッケル錯体としては、ゼロ価ニッケル錯体を使う方法と、ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させ、系内でゼロ価ニッケルを生成させ、反応させる方法がある。

ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどが例示され、中でも、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)が、汎用性で安価という観点で好ましい。

【0109】

また、中性配位子を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2'-ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。特に、重合体の収率向上の点から、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む系に中性配位子として2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。系内でゼロ価ニッケルを反応させる方法においては、ニッケル塩として塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムハイドライドなどが上げられ、必要に応じて添加物として、よう化アンモニウム、よう化リチウム、よう化カリウム等が用いられる。

【0110】

本発明の製造方法の中で、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、Y₆、Y₇、Y₈、Y₉およびY₁₀がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物としては、ジハロゲン化合物、ビス(アルキルスルホネ

ート) 化合物、ビス (アリアルスルホネート) 化合物、ビス (アリアルアルキルスルホネート) 化合物あるいはハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリアルスルホネート化合物、ハロゲン-アリアルアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリアルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリアルアルキルスルホネート化合物、アリアルスルホネート-アリアルアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

【0111】

また、本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリアルスルホネート基、アリアルアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリアルスルホネート基およびアリアルアルキルスルホネート基のモル数の合計 (J) と、ホウ酸基およびホウ酸エステル基のモル数の合計 (K) の比が実質的に 1 (通常 K/J は 0.7 から 1.2 の範囲) であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物の具体的な組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、ビス (アルキルスルホネート) 化合物、ビス (アリアルスルホネート) 化合物、ビス (アリアルアルキルスルホネート) 化合物とジホウ酸化合物、ジホウ酸エステル化合物が挙げられる。あるいはハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリアルスルホネート-ホウ酸化合物、アリアルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリアルアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリアルアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物が挙げられる。

【0112】

本発明の高分子化合物の製造に使用する有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のよ

うな水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

また、重合反応を進行させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

重合時間は、重合の種類にもよるが、通常0.5～100時間程度であるが、製造コストの点から、10時間以内が好ましい。

重合温度は、重合の種類にもよるが、通常0～200℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

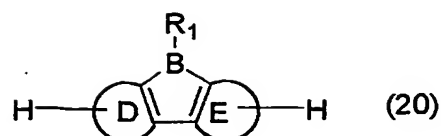
【0113】

本発明の高分子化合物を高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等、カラムクロマトグラフィーの方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、透析などの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作による純化处理をすることが好ましい。

【0114】

次に本発明の高分子化合物の原料として用いることができる前記式(15)で示される化合物の製造方法について説明する。

前記式(15)で示される化合物の製造方法は、式(15)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基の種類により異なるが、例えば第1の製造方法としては、下記式(20)で示される化合物に縮合重合反応に関与する置換基〔Y₁及びY₂〕を導入する反応により製造することができる。



ここで、 R_1 、D環、E環は、前記式(1)のそれと同じ意味を表す。

【0115】

第1の製法として具体的には、前記式(20)で示される化合物とホルミル化試剤と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がホルミル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法、さらにホルミル基を還元してハロゲン化試剤と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がモノハロゲノメチル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法、またホルミル基をWittig試薬、またはHoner試薬と反応させて縮合重合反応に関与する置換基がビニル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。

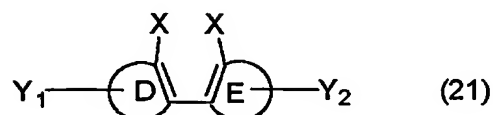
また前記式(20)で示される化合物とパラホルムおよびハロゲン化水素と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がモノハロゲノメチル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法なども例示される。

また前記式(20)で示される化合物とハロゲン化試剤と反応させる、または前記式(20)で示される化合物と塩基を反応させた後ハロゲン化試剤と反応させることにより、縮合重合反応に関与する置換基がハロゲン原子である前記式(15)で示される化合物を合成する製法が例示される。

さらに縮合重合反応に関与する置換基がハロゲン原子である前記式(15)で示される化合物を塩基と反応させた後、ホウ酸化合物と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がホウ酸基、またはホウ酸エステル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。さらに該化合物のホウ酸基を過酸化水素などで分解した後、スルホネート化することにより縮合重合反応に関与する置換基がアルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。

【0116】

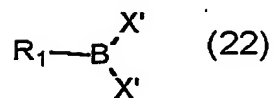
また前記式(15)で示される化合物の第2の製法としては、下記式(21)で示されるような、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物とホウ素化合物との反応により製造することができる。



ここで、 Y_1 、 Y_2 、D環およびE環は、前記式(1)のそれと同じ意味を表す。Xはハロゲン原子である。ただしD環およびE環が置換基としてハロゲン原子を有する場合、または Y_1 、 Y_2 のいずれかがハロゲン原子の場合には、Xのハロゲン原子は該ハロゲン原子よりも塩基、金属との反応性が高い。

【0117】

第2の製法として具体的には、前記式(21)で示される化合物を塩基と反応させた後に、下記の式(22)のホウ素化合物を反応させることにより前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。



ここで、 R_1 は前記式(1)のそれと同じ意味を表す。 X' はハロゲン原子またはアルコキシ基を示す。

【0118】

上記の前記式(15)で示される化合物の製造に用いられるハロゲン化試剤としては、N-クロロスクシンイミド、N-クロロフタル酸イミド、N-クロロジエチルアミン、N-クロロジブチルアミン、N-クロロシクロヘキシルアミン、N-ブロモスクシンイミド、N-ブロモフタル酸イミド、N-ブロモジトリフルオ

ロメチルアミン、N-ヨウドスクシンイミド、N-ヨウドフタル酸イミドなどのN-ハロゲノ化合物、およびフッ素、フルオロキシトリフルオロメタン、二フッ化酸素、フッ化パークロリル、フッ化コバルト (III)、フッ化銀 (II)、フッ化セレン (IV)、フッ化マンガン (III)、塩素、ヨウドトリクロライド、三塩化アルミ、塩化テルル (IV)、塩化モリブデン、塩化アンチモン、塩化鉄 (III)、四塩化チタン、五塩化リン、塩化チオニル、臭素、1, 2-ジブロモエタン、三臭化ホウ素、臭化銅、臭化銀、臭化-*t*-ブチル、酸化臭素、ヨウ素、ヨウドモノクロライドなどが例示される。

また、塩基としては、リチウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドなどが例示される。

また、反応に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示され、反応に応じてこれらのなかから単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。

反応後は、例えば、水でクエンチした後に有機溶媒で抽出した後に、溶媒を除去するなど、通常の後処理で得ることができる。

生成物の単離及び精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によっておこなうことができる。

【0119】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

本発明の高分子化合物は、通常、固体状態で蛍光または燐光を有し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

【0120】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、本発明の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする。

本発明の高分子化合物を含む層は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、発光層であることが好ましい。

【0121】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0122】

本発明の高分子化合物を含む層が発光層である場合、発光層がさらに正孔輸送

性材料、電子輸送性材料または蛍光性材料を含んでいてもよい。

【0123】

本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、全有機材料に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子材料と電子輸送性材料を混合する場合には、全有機材料に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。さらに、本発明の高分子化合物と蛍光性材料を混合する場合には全有機材料に対して蛍光性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子化合物と蛍光性材料、正孔輸送性材料および／または電子輸送性材料を混合する場合には全有機材料に対して蛍光性材料の混合割合は1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%～20wt%である。

【0124】

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、蛍光性材料は公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料および蛍光性材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/21262、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-

351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891、特開平9-111233、特開平9-45478等に開示されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の（共）重合体が例示される。

低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0125】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1 μ mであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0126】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0127】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0128】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0129】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0130】

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0131】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖

に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

【0132】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0133】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0134】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0135】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第89巻、1359頁（1989年）、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0136】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0137】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0138】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0139】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0140】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0141】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0142】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0143】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0144】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【0145】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0146】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0147】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0148】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0149】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を

勘案して適宜用いることができる。

【0150】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0151】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0152】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^2 以下がより好ましく、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【0153】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^2\text{S}/\text{cm}$ 以下がより好ましく、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^1\text{S}/\text{cm}$ 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0154】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば 1nm ～ 100nm であり、 2nm ～ 50nm が好ましい。

【0155】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0156】

膜厚 2nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0157】

具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

【0158】

本発明の高分子 LED を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0159】

通常本発明の高分子 LED が有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NE SA など) や、金、白金

、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0160】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【0161】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱

圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0162】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策をとることが好ましい。

【0163】

本発明の高分子 LED は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に ON/OFF できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフ

フィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0164】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0165】

【実施例】

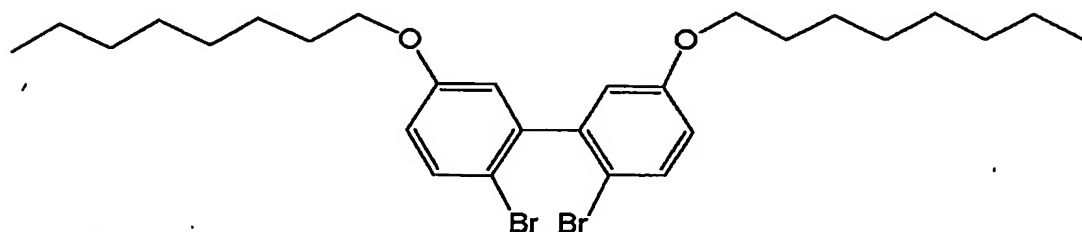
以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0166】

合成例 1

<2、2'-ジブromo-5，5'-ジオクチルオキシ-1，1'-ビフェニルの合成>



原料である3，3'-ジオクチルオキシ-1，1'-ビフェニルは3-ブromoフェノールをエタノール中でジオクチル化した後、山本カップリングを用いて

合成した。

上記3、3'-ジオクチルオキシ-1,1'-ビフェニル133gを乾燥N,N-ジメチルホルムアミド1820mlに溶解した。0℃（ドライアイス-メタノール浴）でN-プロモスクシンイミド117.5g/N,N-ジメチルホルムアミド910ml溶液を滴下した。60分かけて滴下した。滴下終了後、室温に戻して一夜攪拌した。

反応液を水にあけてn-ヘキサンで抽出した後、溶媒を留去し粗生成物179gを得た。2-プロパノールで再結晶を繰り返し、2,2'-ジブromo-5,5'-ジオクチルオキシ-1,1'-ビフェニル122gを得た。

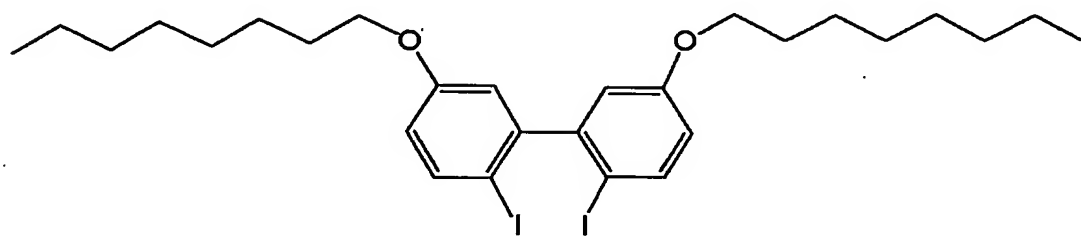
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3):

δ (ppm) = 0.88 [t, 6H]、1.2~1.8 [m, 24H]、3.95 [t, 4H]、6.7~6.8 [m, 4H]、7.52 [d, 2H]

【0167】

合成例2

<2,2'-ジヨード-5,5'-ジオクチルオキシ-1,1'-ビフェニルの合成>



窒素雰囲気下で500mlの3つ口フラスコに削りマグネシウム4.05gを仕込んだ。別のフラスコに上記2,2'-ジブromo-5,5'-ジオクチルオキシ-1,1'-ビフェニル45gのテトラヒドロフラン200ml溶液を調整し、そのうち20mlをマグネシウムの入ったフラスコに加えた。開始剤として1,2-ジブromoエタンを5滴加えて加熱した。発熱反応が始まったら上記の残りの溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、還流下で1時間反応させた。その後0℃に冷却して、ヨウ素44.2gのテトラヒドロフラン150ml溶液を滴

下した。滴下終了後、室温で一夜攪拌した。

反応液を水にあけてクロロホルムで抽出した後、チオ硫酸ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して粗生成物 53 g を得た。2-プロパノールで再結晶し、2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル 43 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz / CDCl_3) :

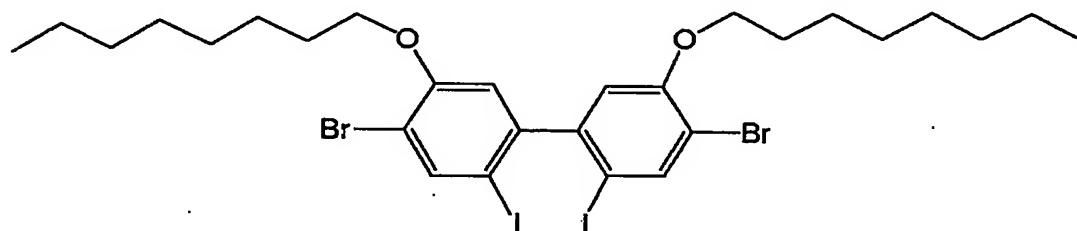
δ (ppm) = 0.90 [t, 6H]、1.2~1.8 [m, 24H]、3.93 [t, 4H]、6.6~6.8 [m, 4H]、7.74 [d, 2H]

MS (APCI (+)) : M^+ 662

【0168】

合成例3

<4, 4'-ジブromo-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニルの合成>



窒素雰囲気下で1 L フラスコに上記に2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル 37 g を仕込み、リン酸トリメチル 800 ml を加えて溶解した。さらにヨウ素 10.6 g を加えた後、臭素 19 g のリン酸トリメチル 70 ml を滴下した。4時間攪拌した後、臭素 9.5 g のリン酸トリメチル 35 ml を滴下した。滴下終了後一夜攪拌した。反応液を水にあけてクロロホルムで抽出した後、チオ硫酸ナトリウムおよび飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して粗生成物 46 g を得た。シリカゲルクロマトグラフィ (シクロヘキサン: トルエン = 20 : 1) で精製し、4, 4'-ジブromo-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル 20.5 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz / CDCl_3) :

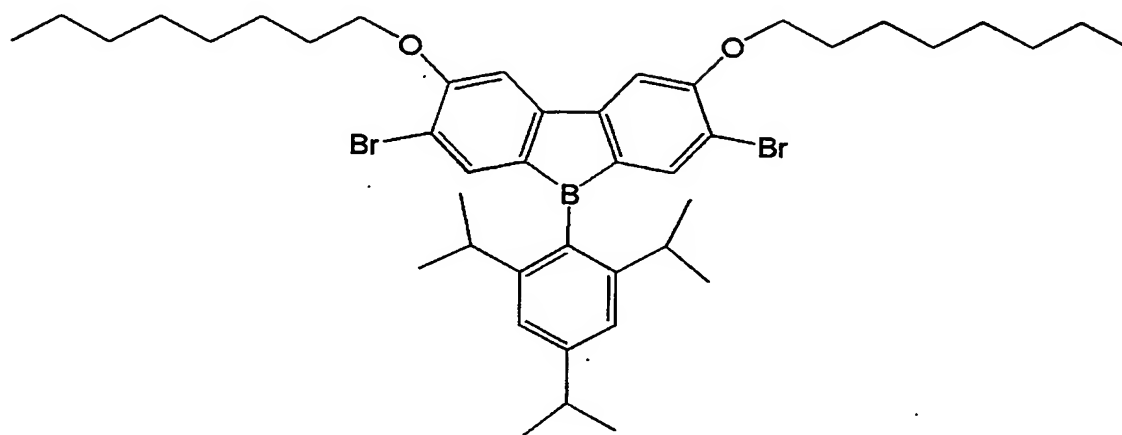
δ (p.p.m) = 0.88 [t, 6H]、1.2~1.9 [m, 24H]、3.99 [m, 4H]、6.70 [s, 2H]、8.03 [s, 2H]

MS (APCI (+)) : M^+ 820

【0169】

合成例4

<3, 7-ジブプロモ-5-(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ[b, d]ボロールの合成>



窒素雰囲気下で100mlフラスコに上記に4, 4'-ジブプロモ-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル2.0gを仕込み、テトラヒドロフラン20mlを加えて溶解した。-90℃に冷却しn-ブチルリチウム/1.6M-ヘキサン溶液3.4mlを滴下した。1時間攪拌後、臭化マグネシウム1.5gのテトラヒドロフラン20ml溶液を加えて、室温まで昇温し1時間攪拌した。再度-90℃に冷却して(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル)ジメトキシボラン1.01gを加えた後、昇温し還流下で12時間反応させた。

溶媒を留去してシリカゲルクロマトグラフィ(シクロヘキサン/トルエン)で2回精製し、3, 7-ジブプロモ-5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ[b, d]ボロール0.47gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz/ CDCl_3) :

δ (ppm) = 0.89 [t, 6H]、1.1~1.6 [m, 38H]、1.89 [m, 4H]、2.44 [m, 2H]、2.93 [m, 1H]、4.17 [t, 4H]、6.89 [s, 2H]、7.01 [s, 2H]、7.50 [s, 2H]

MS (APCI (+)) : M^+ 781

【0170】

実施例1 (縮合重合)

<高分子化合物1の合成>

3, 7-ジブromo-5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ [b, d] ボロール 0.41 g と N, N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 0.15 g と 2, 2'-ビピリジル 0.55 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 40 ml を加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 1.0 g 加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール 100 ml / イオン交換水 200 ml 混合溶液中にそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 ml に溶解させた。その後、1 N 塩酸 40 ml を加えて 1 時間攪拌し、水層の除去して有機層に 2 % アンモニア水 40 ml を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。その後、アルミナカラムを通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 ml に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 20 mg であった。このポリマーを高分子蛍光体 1 と呼ぶ。

この高分子蛍光体 1 のポリスチレン換算数平均分子量は、 6.1×10^3 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は、 9.9×10^3 であった。

【0171】

実施例2

<蛍光特性>

高分子化合物 1 の 0.2 wt % クロロホルム溶液を石英上にスピコートして高分子蛍光体の薄膜を作成した。この薄膜の蛍光スペクトルを、蛍光分光光度計（日立製作所 850）を用いて測定した。強い蛍光を有し、蛍光ピーク波長は 564 nm であった。

【0172】

【発明の効果】

本発明の高分子化合物は発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物である。

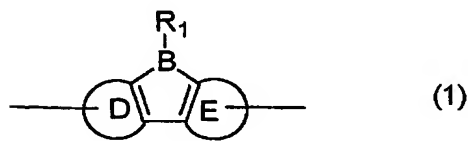
【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物。



〔式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基等から選ばれる置換基を有していてもよい芳香環を示す。〕

【選択図】

なし

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 P154307

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-185712

【承継人】

 【識別番号】 899000046

 【氏名又は名称】 関西ティー・エル・オー株式会社

 【代表者】 大野 豊

【譲渡人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【譲渡人代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010238

 【納付金額】 4,200円

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-185712
受付番号	50201630349
書類名	出願人名義変更届
担当官	山内 孝夫 7676
作成日	平成 14 年 12 月 10 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	899000046
【住所又は居所】	京都府京都市下京区中堂寺栗田町 9 3 番地
【氏名又は名称】	関西ティー・エル・オー株式会社

【譲渡人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【譲渡人代理人】

申請人	
【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 P154307

【提出日】 平成15年 6月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-185712

【承継人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【承継人代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【譲渡人】

 【識別番号】 899000046

 【氏名又は名称】 関西ティー・エル・オー株式会社

 【代表者】 大野 豊

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010238

 【納付金額】 4,200円

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-185712
受付番号	50300942866
書類名	出願人名義変更届
担当官	森谷 俊彦 7597
作成日	平成15年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【譲渡人】

【識別番号】

899000046

【住所又は居所】

京都府京都市下京区中堂寺栗田町93番地

【氏名又は名称】

関西ティー・エル・オー株式会社

特願 2002-185712

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[899000046]

1. 変更年月日

1999年 9月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地

氏 名

関西ティー・エル・オー株式会社

2. 変更年月日

2002年 8月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市下京区中堂寺栗田町93番地

氏 名

関西ティー・エル・オー株式会社

特願2002-185712

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.